



Croissance de couches minces de silicium pour applications photovoltaïques par epitaxie en phase liquide par évaporation du solvant

Stephen Giraud

► To cite this version:

Stephen Giraud. Croissance de couches minces de silicium pour applications photovoltaïques par epitaxie en phase liquide par évaporation du solvant. Génie des procédés. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI057 . tel-01133798

HAL Id: tel-01133798

<https://theses.hal.science/tel-01133798>

Submitted on 20 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Stephen Giraud

Thèse dirigée par **Thierry Duffar** et
codirigée par **Alain Fave**

préparée au sein du **DTS/LMPS du CEA-INES**
dans l'**École Doctorale : Ingénierie - Matériaux Mécanique**
Environnement Energétique Procédés Production (I-MEP²)

Croissance de couches minces de silicium pour applications photovoltaïques par Epitaxie en Phase Liquide par Evaporation du Solvant

Thèse soutenue publiquement le « **1 décembre 2014** »,
devant le jury composé de :

Mme Nathalie MANGELINCK-NOEL

Chargée de recherche, IM2NP, Université Paul Cezanne, Marseille (Présidente)

Mr Abdelilah SLAoui

Directeur de recherche, ICube, Université de Strasbourg (Rapporteur)

Mr Eric TOURNIE

Professeur, IES, Université Montpellier (Rapporteur)

Mr Etienne PIHAN

Ingénieur Chercheur, CEA-INES, le Bourget-du-Lac (Coencadrant)

Mr Alain FAVE

Maître de conférences, INL, INSA de Lyon (Codirecteur de thèse)

Mr Thierry DUFFAR

Professeur, SIMaP-EPM, Phelma-INP, Grenoble (Directeur de thèse)



« Vis comme si tu devais mourir demain. Apprends comme si tu devais vivre pour toujours. » *GHANDHI*

Il est temps de mettre un point final à cette thèse et de fermer une parenthèse dans ma vie. Quelle meilleure façon de conclure l'aboutissement d'un projet qu'en remerciant l'ensemble des personnes qui y ont contribué.

Je souhaiterais tout d'abord remercier la présidente de mon jury, Nathalie MANGELINCK-NOEL et mes deux rapporteurs, Abdelilah SLAOUI et Eric TOURNIE pour la relecture assidue de ce manuscrit et les compliments, qu'ils m'ont adressés dans leur rapport et lors de ma soutenance, qui m'ont beaucoup touché.

Mes pensées vont ensuite vers mes encadrants de thèse qui ont été juste exceptionnels !

J'aimerais remercier particulièrement mon directeur de thèse Thierry DUFFAR qui m'a littéralement pris sous son aile et qui m'a guidé pour le développement du modèle présenté au chapitre III. J'aimerais te remercier pour ta disponibilité indiscutable, ton optimisme, ainsi que pour ta volonté de transmettre et de partager tes connaissances et ton expertise, qui nous ont permis d'avoir de belles discussions scientifiques. Ça a été un vrai plaisir de travailler à tes côtés.

Ensuite, je remercie mon co-directeur de thèse Alain FAVE, le spécialiste incontestable de l'EPL, qui m'a formé pendant mon école d'ingénieur et qui a encore eu la patience de me suivre ces trois dernières années. Merci pour l'ensemble de tes conseils avisés, tes encouragements et ton investissement sur les caractérisations. Je te remercie particulièrement d'avoir permis le financement de la moitié de mes conférences et de m'avoir donné l'opportunité de t'accompagner au forum IEFEEES à Hawaï.

Enfin, j'aimerais tout naturellement remercier Etienne PIHAN, qui a eu la patience d'encadrer ce travail et d'échanger avec moi au quotidien. Je le remercie pour son éclairage scientifique toujours pertinent, ainsi que pour la relecture minutieuse de ce manuscrit. Je suis fier d'avoir été ton premier doctorant et je te remercie pour toutes « les armes » que tu m'as apportées : la rigueur scientifique, l'envie de persévérer et de se dépasser, l'importance de prévoir ses résultats...

J'aimerais remercier l'ensemble de mes collègues du laboratoire LMPS et en particulier Virginie BRIZE pour avoir monté la belle manip sur laquelle j'ai travaillé pendant trois ans et pour nos échanges passionnés sur l'EPL. Aussi, je voudrais sincèrement remercier Damien PONTHEINER et Séverine BAILLY pour leur gentillesse, leur disponibilité, et leur aide quotidienne sur le four ou pour les nettoyages chimiques des substrats. Merci du fond du cœur ! Ensuite, je voudrais remercier Benoît MARIE, le roi du polissage et du MEB, pour son investissement sur les caractérisations morphologiques des substrats multicristallins. Merci pour ces magnifiques images MEB et EBSD ! Un grand merci également à Loïc PATATU, un thésard de compétition, qui a eu la gentillesse de m'accorder un peu de son temps pour me développer un modèle des mouvements de convection et des gradients thermiques dans mon bain. Je te souhaite bon courage pour ta phase de rédaction et la finalisation de ton projet de thèse.

Je voudrais également remercier chaudement Jean-Paul GARANDET, Denis CAMEL et Béatrice DREVET pour leur passion de la science, leur savoir vaste et pointu, mais également pour leur rigueur et la pertinence de leurs suggestions qu'ils ont pu m'apporter. C'est toujours un plaisir d'échanger avec vous !

Je souhaiterais aussi remercier les copains du LCP et notamment Benoit MARTEL, Jordi VEIRMAN et Sébastien DUBOIS pour leur sympathie, leur expertise sur les caractérisations effet Hall.

Remerciements

Je voudrais faire une spéciale dédicace à mes collègues de bureau Sylvain et Mathieu pour leur soutien, leurs encouragements et les moments de craquage qu'on a partagés. Je voudrais également remercier JD, Nico, Fabrice, Charles, David, Jochen, Manue, Denis Chavier, Nelly, Gauthier, les 2 Alex, Carine, Jonathan, Leslie, Camille, Léo, Vanessa, Nastasja, Madeline, Etienne (le petit), Josyan avec qui j'ai passé d'excellents moments.

Merci au « cardi » pour avoir étanché ma soif lorsque je voulais oublier et au « VIP » pour m'avoir permis de décompresser sur le dancefloor (et sur la barre !) avec mes super potes de Chambéry, Ayman, Alex, Perrine, Laurent, Marlou, Noémie, Nico, Baptiste, ma génialissime colloc' italienne AnnaLaura et les collègues du boulot qui voudront bien se reconnaître. Merci aussi à Edith, pour m'avoir fait passer des moments inoubliables !

Je voudrais aussi remercier mes potes lyonnais, mes potes de toujours, Thomas, Aurélie, Laura, Jennifer, Stéphanie pour leur soutien, leur encouragements.

J'aimerais également remercier tout particulièrement Julien, mon colocataire avec qui j'ai traversé cette belle et douloureuse expérience de la thèse, qui est devenu bien plus qu'un ami. Merci pour tous les fous rires qu'on a partagés, de m'avoir redonné confiance et remonté le moral dans les moments de doute.

Enfin, je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, ma sœur Chlopette mais aussi ma belle famille pour m'avoir toujours soutenu et encourager dans les moments difficiles. Merci aux trois femmes Gamarat pour la relecture assidue et les corrections judicieuses qu'elles ont pu apporter.

Enfin, ma dernière pensée sera pour ma moitié, Caroline, qui a toujours cru en moi, qui m'a donné envie de la rendre fière, qui m'a soutenu de manière inconditionnelle et qui a grandement contribué à l'achèvement de ce manuscrit. Merci d'avoir été si patiente sur la fin. Cette thèse, c'est aussi la tienne mon amour !

Tables des matières

Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art	9
I Les différentes filières technologiques pour le photovoltaïque	11
I.A Les couches minces et les technologies émergentes en quête du marché	13
I.A.1 Définition d'une « couche mince »	13
I.A.2 Le silicium amorphe (a-Si) et les multijonctions (a-Si/ μ -Si)	13
I.A.3 CdTe, CIS et CIGS	14
I.A.4 Les cellules organiques et polymères	15
I.A.5 Les matériaux III-V et cellules à concentration	16
I.B Le silicium cristallin massif	16
I.B.1 Purification du silicium	17
I.B.2 Cristallisation des lingots de silicium	18
I.B.3 Découpe des lingots en plaquettes	20
I.C Conclusion : vers une filière Si alternative	20
II La filière des couches minces en silicium cristallin	21
II.A Les couches minces en silicium cristallin : les caractéristiques principales	22
II.A.1 Avantages et contraintes	22
II.A.2 Les structures pour le confinement optique	25
II.A.3 Les difficultés technologiques	27
II.B Les technologies « hautes températures »	29
II.B.1 Recristallisation et épitaxie sur substrat étranger	29
II.B.2 Transfert de film	31
II.B.3 Epitaxie sur substrat Si bas coût	33
II.C Techniques d'épitaxie et mode de croissance	35
II.C.1 Les différentes techniques	35
II.C.2 Mode de croissance épitaxiale et sursaturation	39
II.D Conclusion : vers une technique d'EPL alternative	41
III Procédés de couches minces par épitaxie en phase liquide	42
III.A Principe de base	42
III.B Aspect cinétique	43
III.B.1 Les méthodes de croissance en EPL	43

III.B.2	Equations de diffusion utilisées pour décrire la croissance par EPL :	44
III.C	Différentes méthodes de croissance en EPL	47
III.C.1	EPL par gradient de température dans le bain.....	48
III.C.2	EPL par cycle de température (technique yoyo)	49
III.C.3	EPL par courant induit (ou EPLEE pour EPL par électroépitaxie).....	50
III.C.4	EPL par saturation de la phase gazeuse ou croissance VLS	50
III.C.5	EPL isotherme par addition d'un composant	50
III.C.6	EPLES (ou LPESE pour Liquid Phase Epitaxy by solvent Evaporation).....	51
III.D	EPLES : Choix et paramètres expérimentaux de croissance.....	52
III.D.1	Choix de l'EPLES	52
III.D.2	Les paramètres expérimentaux de croissance en EPL et EPLES	53
IV	Conclusion.....	57
 Chapitre II : EPLES et croissance en solution		59
I	Choix du solvant	61
I.A	Les critères de sélection	61
I.B	Conclusion sur le choix du solvant	67
II	Choix de l'atmosphère du four pour l'EPLES du silicium	68
II.A	Analyse thermochimique de l'oxydation des solvants et du Si.....	69
II.A.1	Réaction d'oxydation	69
II.A.2	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	71
II.A.3	Réduction de la silice par le monoxyde de silicium.....	73
II.B	Validation des conditions atmosphériques pour les solvants Zn et Sn par la méthode de la goutte posée	76
II.B.1	Méthode de la goutte posée et mouillage : Principe.....	76
II.B.2	Cas du système Zn-Si	78
II.B.3	Cas du système Sn-Si	80
II.C	Conclusion sur le choix de l'atmosphère	82
III	Choix du creuset.....	82
III.A	Les critères de sélection	82
III.B	Réactivité du système Sn-Si avec différentes nuances de creuset.....	84
III.B.1	Le graphite.....	84
III.B.2	Nitride de bore et alumine.....	86
III.C	Conclusion sur le choix du creuset.....	88

IV Conception du dispositif expérimental	89
IV.A Description du dispositif expérimental	89
IV.A.1 Description du bâti, distribution de gaz et pompage, et chauffage	90
IV.A.2 Description du dispositif expérimental	92
IV.B Le procédé d'épitaixie	93
IV.B.1 Dégazage du four et nettoyage du solvant et des substrats	93
IV.B.2 Procédure expérimentale	95
V Conclusion.....	96

Chapitre III : Description et modélisation cinétique du procédé EPLES pour un bain métallique M-Si 99

I Description et approche	101
I.A Introduction	101
I.B Description du système	102
I.C Hypothèses	103
I.D Méthode.....	104
II Régime permanent	104
II.A Transport dans la phase gazeuse	104
II.A.1 Echelles caractéristiques	104
II.A.2 Régime moléculaire libre	109
II.A.3 Régime diffusif.....	118
II.B Transport dans la phase liquide	123
II.B.1 La convection	123
II.B.2 Cinétique de transport dans la phase liquide	129
II.C Régime permanent global.....	134
II.C.1 Régime global	135
II.C.2 Régime transitoire initial	140
III Conclusion.....	144

Chapitre IV : Croissance de couches minces de Silicium par EPLES 147

I Mise en œuvre et conditions de croissance du procédé EPLES	149
I.A Conditions de saturation du bain	150
I.A.1 Influence du temps de saturation.....	150
I.A.2 Profil de dissolution du substrat	151

I.B	Conditions de croissance	153
I.B.1	Influence de la position du creuset par rapport aux spires d'induction.....	153
I.B.2	Influence de l'isolation thermique du dispositif.....	154
I.B.3	Influence de la phase de refroidissement	155
I.B.4	Conclusion.....	156
I.C	Transferts de matière dans le système	157
I.C.1	Transfert de matière à l'interface liquide-gaz	157
I.C.2	Transfert de matière par différence de température dans la phase liquide.....	158
I.C.3	Réactivité du bain avec le creuset et formation de SiC.....	160
I.C.4	Conclusion.....	162
I.D	Modélisation des transferts de chaleur et des mouvements de convection :	162
I.D.1	Hypothèses, conditions aux limites et maillage	163
I.D.2	Distribution du courant induit par le champ magnétique et puissance générée	164
I.D.3	Influence de la position du creuset sur les gradients de températures.....	165
I.D.4	Influence de l'isolation du système sur les gradients de températures	166
I.D.5	Influence de l'isolation thermique et de la position du creuset sur la convection dans la phase liquide.....	168
I.E	Discussion	170
I.E.1	Dispositif et procédure expérimentaux	171
I.E.2	Influence de l'écran magnétique MoSi ₂ ou graphite	173
I.E.3	Influence de la phase de refroidissement sur la croissance	175
II	Cinétique de croissance et caractérisation des couches épitaxiées de Si	175
II.A	Cinétique d'évaporation du solvant.....	178
II.A.1	Influence de la géométrie du dispositif sur le flux d'évaporation.....	178
II.A.2	Influence de la température et de la pression	180
II.B	Croissance par EPLES	182
II.B.1	Cinétique d'évaporation et de croissance.....	183
II.B.2	Morphologie et évaluation de la qualité cristalline	186
II.B.3	Comparaison avec la technique EPL et EPLES	189
II.B.4	Propriétés électriques des couches	191
II.C	Croissance sur substrat multi cristallin.....	195
II.C.1	Conditions de croissances	195
II.C.2	Morphologie de surface.....	196
II.C.3	Profil de dissolution et de croissance	197

II.C.4	Influence des défauts cristallins sur la croissance	199
II.C.5	Discussion	200
III	Conclusion.....	204
	Conclusion et perspectives.....	207
	Annexes	219
	Bibliographie.....	255

Introduction

Selon les derniers chiffres publiés par l'Agence Internationale de l'Energie (IEA), la production mondiale d'électricité est passée de 6115 TWh en 1973 à 22 668 TWh en 2012 [IEA14]. Près de quatre-vingt pour cent de l'énergie électrique produite est obtenue à partir de stocks de ressources fossiles (charbon 40,4%, gaz naturel : 22,5%, pétrole 5%) ou fissiles (principalement uranium : 10,9%), non renouvelables. Cette production d'électricité devrait augmenter de 35% en 2035 et 60% de cette demande viendrait de la Chine, de l'Inde et du Moyen Orient, en voie de développement [IEA12].

Les réserves en énergies fossiles sont limitées et se comptent en centaines voire dizaines d'années (cas du pétrole). Elles ne permettent donc pas d'envisager leur utilisation à long terme, d'autant plus que le contrôle et la maîtrise des ressources encore disponibles ont conduit à une montée des conflits géopolitiques ces dix dernières années.

Aussi, l'exploitation continue des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) est à l'origine d'une hausse des émissions de gaz (principalement CO₂) qui participent à l'augmentation de la température de l'air et des océans en renforçant l'effet de serre de l'atmosphère. Les conséquences de cette hausse de température globale, estimée entre +1 et +6°C par le groupe I du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), sont innombrables et pour la grande majorité inquiétantes, tant sur le plan environnemental (disparition des glaciers, bouleversements des écosystèmes...) que sociétal (augmentation de la fréquence et de l'intensité des catastrophes naturelles, montée du niveau de la mer entraînant des mouvements démographiques sans précédents) [GIEC07].

L'enjeu énergétique de notre siècle est donc triple : faire face à la disparition des ressources actuelles et à une demande toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Cependant cette transition énergétique ne peut se faire sans une véritable volonté politique nationale et internationale.

Jusqu'à la fin des années 1980, les dynamiques de changement venaient des réactions négatives aux deux chocs pétroliers, incitant les gouvernements à être moins dépendant des énergies fossiles et des fluctuations des prix en se tournant vers des énergies alternatives. C'est à cette période que certains pays (notamment la France) se sont tournés vers une autre énergie fossile pour la production d'électricité : le nucléaire. Cette énergie présente l'avantage de ne pas entraîner directement d'émissions de gaz à effet de serre. Cependant, les ressources limitées en uranium, le stockage des déchets radioactifs, ainsi que les risques d'accidents majeurs ne permettent pas d'envisager ce moyen de production d'électricité à long terme. Suite à l'accident de Fukushima Daiichi en 2011, le rôle anticipé de l'énergie nucléaire a été remis en question et certains pays comme la France et le Japon prévoient de réduire l'utilisation de cette énergie [IEA12].

Depuis quelques années, le changement est poussé par la nécessité de stabilisation du climat. En 2010, lors de la conférence des nations unies sur le changement climatique (COP16, Cancun, Mexico), la communauté internationale s'est engagée à limiter le réchauffement à +2°C [IEA11].

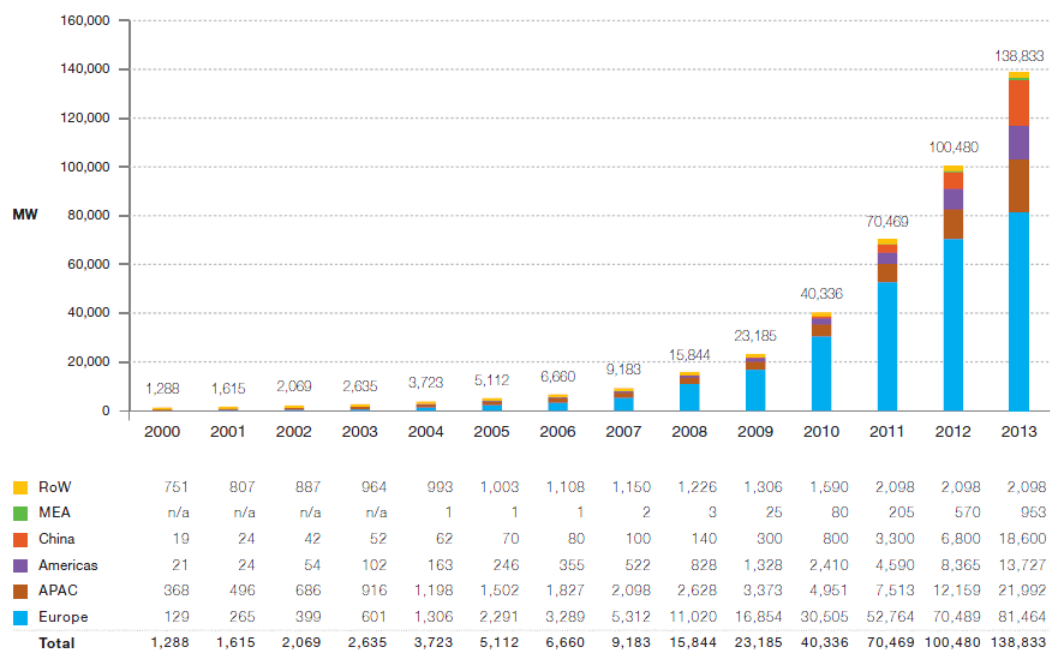
Il est donc urgent de développer des moyens de production d'électricité pérennes et plus respectueux de l'environnement, permettant la distribution d'une énergie à un prix raisonnable et s'appuyant sur des ressources aussi géographiquement réparties que possible.

Les énergies renouvelables (EnR), qui utilisent des flux inépuisables d'énergie d'origine naturelle (solaire, vent, eau, croissance végétale...) ont le potentiel pour remplir ces objectifs. La part des énergies renouvelables dans la consommation mondiale d'électricité augmente et couvre aujourd'hui 21,2% (hydroélectricité 16,5%, éolien 2,3%, biomasse 1,6%, solaire 0,5%, géothermie 0,3% [IEA14]). En 2050, les énergies renouvelables devraient couvrir 1/3 de la consommation mondiale.

Parmi elles, l'énergie solaire présente le potentiel de développement le plus élevé. Elle est relativement bien répartie à la surface du globe et disponible dans les pays où la croissance de la population, de l'économie et la demande énergétique sont les plus fortes.

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) présente de nombreux avantages indépendamment des points communs avec les autres énergies renouvelables. Le caractère modulaire des panneaux PV permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Ensuite, les panneaux PV exigent peu d'entretien, sont fiables et ont une longue durée de vie (20-25 ans), ce qui rend leur coût de fonctionnement très faible. Enfin la technologie PV, dominée par le silicium, présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, en dehors de la surface couvrante.

La croissance de la technologie PV a été remarquable ces dernières années, même en période de crise, comme le démontre la figure 1 [EPIA14]. La capacité globale de systèmes PV installés en 2013 dans le monde est de 139 GW (avec 30 et 38,4 GW installés en 2012 et 2013 respectivement), ce qui représente une production de 160 TWh par an. En termes de capacité installée, l'énergie PV est la troisième énergie renouvelable derrière l'hydraulique et l'éolien. L'Europe reste le leader en termes de capacité installée cumulée (81,5 GW), suivie par les pays Asie-Pacifique (40,6 GW) et les USA (13,7 GW).



RoW: Rest of the World, MEA: Middle East and Africa, APAC: Asia Pacific.
Methodology used for RoW data collection has changed in 2012.

Figure 1: Evolution de la capacité globale PV installée cumulée dans le monde entre 2000 et 2013, en MW [EPIA14].

Le coût du PV a été réduit de 20% à chaque fois que la capacité a été doublée [NEMET06]. Cette réduction des coûts est en partie due à la réduction des coûts de production du silicium PV, consécutive d'améliorations technologiques importantes. Aujourd'hui le coût du PV en Europe est compris dans une fourchette entre 0,15-0,40 Euros du MWh (selon la puissance installée et l'ensoleillement) [IEA11]. C'est encore 5 à 10 fois plus cher que le prix de l'électricité nucléaire en France [MINENE08]. Mais le prix du PV devrait continuer de fondre et on s'attend à une baisse de 40% dans les prochaines années du fait de l'investissement massif réalisé en Asie [IEA11]. L'objectif final est d'arriver à un état dit de « parité réseau », c'est-à-dire que le prix de production électrique du kWh PV descende au niveau du prix de production par les centrales électriques classiques.

Cependant, cette tendance de réduction de coûts peut être réfrénée par la consommation grandissante du silicium par l'industrie PV en concurrence avec la filière microélectronique. Entre 2004 à 2007, un goulot d'étranglement dans la production de silicium purifié a conduit à une forte augmentation de son coût avec des prix oscillant entre 100 et 250 Euros/kg [IEA11].

Aujourd'hui, le prix du silicium de qualité solaire (« solar grade ») est retombé à 21 euros/kg [PVINSIGHT14]. Dans ce contexte, la nécessité de développer des technologies alternatives permettant de produire du silicium à bas coût n'est plus aussi primordiale. Néanmoins, il semble évident que ces problématiques de coûts cycliques, liées à la hausse de la demande énergétique mondiale et à l'appauvrissement de la ressource, entraîneront à terme un regain pour l'émergence de technologies alternatives à bas coûts avec une maîtrise de la consommation du silicium. De ce fait, de nombreux travaux de recherche et de développement sont aujourd'hui en cours pour limiter la consommation de la matière première silicium.

Projet de thèse

L'industrie PV repose essentiellement sur la filière du silicium cristallin.

Si l'on regarde la répartition du prix d'un module PV en silicium multicristallin (Figure 2), près de 30% du coût de production d'un module est dû au coût des plaquettes non processées [ITRPV13], c'est-à-dire le prix de la matière et la perte de matière liée au sciage lors de la mise en forme et lors de la découpe des lingots. Il est donc clair que la réduction du prix des modules passe par la réduction du coût de l'élaboration du substrat. La perte de matière liée au sciage (« kerf loss ») représente 40-50 % de la matière première silicium (le kerf loss étant actuellement de l'ordre de 150-160 μm pour des plaques de silicium de 170 μm [ITRPV13]). La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l'épaisseur des plaques de silicium. Cette voie est cependant limitée car il est difficile de descendre en dessous de 150 μm sans augmenter le risque de casse lors de la réalisation de la cellule.

En tenant compte des rendements de production aux différentes opérations de découpe, l'enjeu principal consiste donc à réduire par un facteur 2 la consommation de silicium.

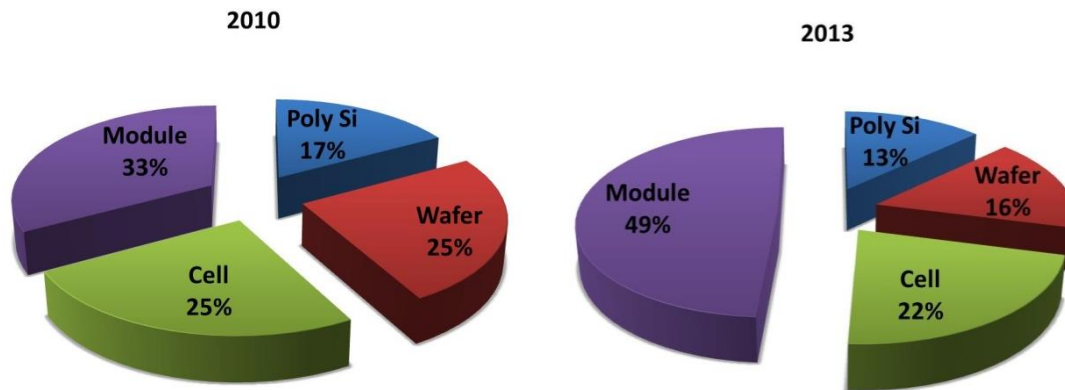


Figure 2 : Répartition des coûts de fabrication d'un module PV en silicium multicristallin en 2010 et 2013 [ITRPV13].

Pour réduire ces pertes de matière, une des solutions proposées est la mise au point d'un procédé d'élaboration alternatif de plaquettes basé sur la réalisation de couches minces de silicium cristallin. L'enjeu économique principal réside dans la substitution des plaquettes de silicium de qualité « solar grade » pour les remplacer par un substrat de silicium de moindre qualité, donc peu coûteux, sur lequel une croissance épitaxiale de silicium de haute qualité est réalisée.

L'objectif des travaux de la thèse consiste à donner une réponse à cette problématique en explorant les possibilités offertes par les technologies d'Épitaxie en Phase Liquide (EPL). On s'intéresse plus particulièrement à un procédé basé sur l'évaporation du solvant. Le travail de thèse porte sur le développement et l'optimisation d'une couche active par Épitaxie en Phase Liquide par Évaporation d'un Solvant métallique (EPLES). Ce travail vise à étudier le potentiel, la fiabilité et l'intérêt du procédé d'évaporation.

Le manuscrit s'organise de la façon suivante :

Le **chapitre I** décrit, dans un premier temps, les différentes filières technologiques développées dans le domaine du PV pour se focaliser ensuite sur la filière des couches minces en Si cristallin. Les différentes voies envisagées pour l'obtention de cellules sont détaillées, ainsi que les différentes techniques utilisées pour l'élaboration de films minces en Si. La technique de dépôt EPL est alors introduite et les avantages de cette technique dans le cas d'une application PV sont présentés. Dans un deuxième temps, la croissance de couches minces par la technique EPL est décrite de manière très exhaustive en abordant, en particulier, le principe et l'aspect cinétique de la méthode de croissance dans un bain métallique saturé en silicium. Une bibliographie des différentes variantes de l'EPL, proposées pour travailler dans des conditions de croissance stationnaire, est présentée. On retrouve, notamment, la méthode EPLES. Le principe de fonctionnement du procédé est décrit et les paramètres expérimentaux cinétiques variables qui peuvent être contrôlés sont identifiés. Enfin les objectifs de la thèse sont définis autour des paramètres qui influent sur la cinétique d'évaporation et de croissance, l'homogénéité du dépôt, et les propriétés structurales des couches épitaxiées.

Le **chapitre II** permet de définir le dispositif expérimental en précisant le choix du solvant, la nature de l'atmosphère du four et le choix du creuset. Les principaux critères définis pour le choix du solvant sont donc passés en revue pour la croissance de Si par EPLES. Puis une étude thermodynamique détermine les conditions de pression et d'ambiance gazeuse permettant la désoxydation du substrat de Si et des solvants sélectionnés. Ensuite, les résultats d'analyse de la réactivité d'un bain Sn-Si avec différentes nuances de matériaux sont présentés et permettent de se positionner sur le choix de différents creusets. Enfin, le dispositif expérimental est présenté et permet de figer une géométrie d'intérêt pour l'élaboration du modèle cinétique.

Dans le **chapitre III**, un modèle analytique du procédé d'EPLES est développé pour la croissance de couches minces de silicium à partir de bains d'alliages binaires. Ce modèle permet de prévoir et d'évaluer la cinétique d'évaporation du solvant et la cinétique de croissance du Si. Il repose sur l'analyse du transfert du solvant à travers les différentes interfaces du système. Dans un premier temps, le transport du métal dans la phase gazeuse est étudié en se plaçant dans deux régimes d'écoulement : régime moléculaire libre et régime continu. L'importance du choix de la géométrie de la cavité expérimentale et son influence sur le flux d'évaporation est mise en évidence. Ensuite, l'influence du transport du solvant dans la phase liquide sur la cinétique d'évaporation est étudiée et l'expression du flux de métal rejeté à l'interface solide-liquide est établie.

Enfin, le flux global du solvant dans le système, la vitesse du déplacement de la surface libre et la vitesse de croissance sont déterminés en régime permanent dans le cas des solvants Sn, In et Cu sélectionnés au chapitre II.

Dans le **chapitre IV**, les différentes étapes du procédé de croissance dans le cas de l'EPLES de Si avec un bain Sn-Si sont examinées et mettent en évidence un certain nombre de verrous liés à cette technique. L'influence de la réactivité du bain avec le creuset, des mouvements de convection et des gradients de température dans la phase liquide sur la croissance par EPLES sont étudiés. Des solutions techniques sont proposées pour optimiser les conditions de saturation et de croissance, ce qui mène au développement d'un second dispositif expérimental. La deuxième partie de ce chapitre présente donc les résultats de l'élaboration de couches minces avec cette nouvelle configuration en s'appuyant sur les conclusions du modèle analytique pour le choix des paramètres expérimentaux. L'influence de la température, de la pression et de la géométrie du dispositif sur le flux d'évaporation sont d'abord discutés avec un bain Sn-Si. Puis le modèle cinétique de croissance est vérifié et l'influence de la température, du solvant, et de l'orientation cristalline du substrat sur la morphologie des couches épitaxiées sont étudiés dans le cas des bains Sn-Si et In-Si. Les propriétés structurales et électriques des couches Si obtenues sont également abordées par une étude comparative avec l'EPL. Enfin le potentiel de l'application de cette technique sur substrat multicristallin est évalué en basant la discussion sur la réalisation d'une couche Si obtenue par EPLES sur substrat multicristallin, à partir d'un bain In-Si.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre vise à exposer les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité avant d'aborder plus en détail les travaux effectués dans le cadre de la thèse. Après avoir présenté succinctement les différentes filières photovoltaïques et détaillé, en particulier, la filière du Si massif avec la présentation des principaux procédés de purification, de cristallisation et de découpe des plaquettes, la filière des couches minces en Si cristallin est présentée. Les problématiques, que pose cette technologie, sont mises en évidence : à savoir le choix de l'épaisseur de la couche mince, du substrat et de la technique d'épitaxie pour réaliser la croissance. L'approche retenue concerne la croissance de Si à hautes températures sur substrat Si « bas coût » et l'on s'intéresse au procédé d'épitaxie en phase liquide (EPL). Le principe, les aspects cinétiques de l'EPL sont présentés et les facteurs limitants de cette technique sont identifiés. Différentes variantes de l'EPL sont introduites dont l'Épitaxie en Phase Liquide par Evaporation du Solvant (EPLES). Celle-ci fait l'objet de ce travail de thèse. Les paramètres de croissance influents, sont établis à partir d'une revue des travaux effectués en EPL et permettent de dégager les paramètres critiques à étudier pour évaluer le potentiel d'application de l'EPLES pour la croissance de couches minces en Si cristallin.

I Les différentes filières technologiques pour le photovoltaïque

Durant ces 20 dernières années, grâce aux efforts accrus et soutenus de la recherche et du développement, les technologies photovoltaïques (PV) ont considérablement amélioré leurs performances, réduit leurs coûts et accéléré leurs transferts dans l'industrie. Aujourd'hui, les technologies PV sont mûres et sont reconnues comme une solution au défi énergétique et une composante essentielle de la production d'énergie mondiale. Actuellement, la recherche se concentre sur l'augmentation du rendement et de la durée de vie, tout en réduisant les coûts de fabrication. Pour cela, elle tente de réduire les facteurs de pertes liés à des limitations propres au matériau et à la technologie d'élaboration de la cellule (Annexe A).

L'industrie PV repose à près de 92% sur l'utilisation du silicium (Si) comme matériau de base (Figure I.1) [FRAUNHOFER14] contre 99% en 2004 [CYTHELIA09]. Ainsi, depuis 10 ans, différentes technologies PV se sont déployées sur le marché. Elles sont à des niveaux différents de développement. Certaines sont commercialisées et d'autres sont encore au stade d'études. Ces technologies sont regroupées actuellement en trois catégories qui se classent également suivant la 1^{ère}, 2^e et 3^e génération : le Si cristallin (c-Si), les couches minces et les technologies émergentes, incluant le PV à concentration, les cellules organiques et d'autres concepts originaux.

Le Si cristallin est de loin le matériau le plus utilisé sur le marché et couvre près de 91% de la production mondiale suivi par les couches minces : 9%. Parmi les couches minces, le marché concerne essentiellement le Si amorphe, le CdTe et le CuInGaSe. Parmi les technologies émergentes, les cellules organiques et les cellules à concentrations (CPV) viennent d'entrer sur le marché et devraient s'accroître d'ici 2020 (quelques %).

Dans la partie suivante, une vue d'ensemble sur les technologies PV d'aujourd'hui et leurs performances est exposée en commençant par les filières technologiques alternatives au Si cristallin (Tableau I.1). La filière Si qui domine le marché est abordée de façon plus détaillée.

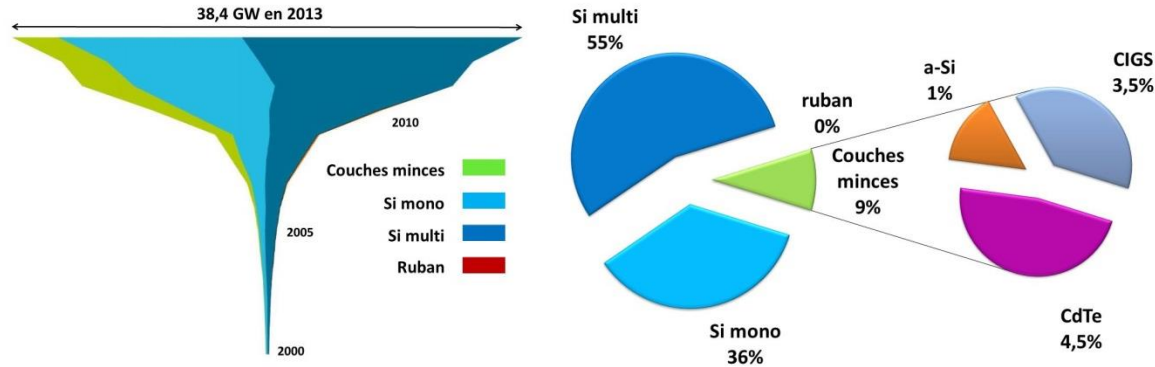


Figure I.1 : Production globale annuelle de cellules photovoltaïques par technologies en 2013 (données : Navigant consulting Graph : PSE AG 2014) [FRAUNHOFER14].

Filière	Matériaux	Cellule/module	Surface active (cm ²)	Rendement (%)	Chercheurs	Référence
Le Silicium cristallin	Si mono (cellule 4 cm ²)	Cellule	4	24,7	UNSW	ZHAO99
	Si mono (module 15775 cm ²)	Module	15775	22,4	Sunpower	COUSINS10
	Si multi (cellule 1 cm ²)	Cellule	1	20,4	Fraunhofer ISE	SCHULTZ04
	Si multi (module 14661 cm ²)	Module	14661	18,5	Q-Cells	PVTECH12
	Si quasi mono (cellule 243 cm ²)	Cellule	243	18,8	INES	VESCHETTI13
	Si ruban (cellule 2cm ²)	Cellule	2	16	Solar Force	DEMORO13
Les couches minces	Si mono (transfert de film) (cellule 243 cm ²)	Cellule	243	20,4	Solexel	KAPUR13
	Si polycristallin (module 661 cm ²)	Module	661	8,2	Pacific Solar	BASORE02
	Si amorphe : μ c-Si:H (cellule 1 cm ²)	Cellule	1	10,7	EPFL, Neuchatel	HANNI13
	a-Si/ μ c-Si/ μ c-Si (cellule 1cm ²)	Cellule	1	13,4	LG Electronics	YOU13
	a-Si/a-SiGe/ μ c-Si (module 14316 cm ²)	Module	14316	10,5	LG Electronics	YOU13
	CdTe (cellule 1 cm ²)	Cellule	1	19,6	GE Global Research	TIWARI13
	CdTe (module 7200 cm ²)	Module	7200	16,1	First Solar	FIRSTSOLAR13
	CIGS (1 cm ²)	Cellule	1	19,6	NREL	REPINS08
Les technologies émergentes	CIGS (module 9703 cm ²)	Module	9703	15,5	Miasole	MIASOLE12
	Photosensible (cellule 1 cm ²)	Cellule	1	11,9	Sharp	KOMIYA11
	Organique (cellule 1cm ²)	Cellule	1	10,7	Mitsubishi chemical	SCIENCE11
	GaAs (cellule 1 cm ²)	Cellule	1	27,6	Alta devices	KAYES11
	GaAs (cellule 859 cm ²)	Module	859	23,5	Alta devices	MATTOS12
	InGaP/GaAs/InGaAs (CPV) (cellule 0,16cm ²)	Cellule	0,16	44,4	Sharp	BETT13

Tableau I.1 : Meilleurs rendements des cellules et modules mesurés sous le spectre AM1,5 (1000W/m²) à 25°C sur l'année 2013 pour les différentes filières technologiques [GREEN13].

I.A Les couches minces et les technologies émergentes en quête du marché

Les diverses couches minces présentent les avantages communs d'utiliser moins de matière que le Si massif, d'être produites en couches de faibles épaisseurs sur des supports rigides ou flexibles et d'utiliser des matériaux avec une largeur de bande interdite supérieure à celle du Si cristallin permettant une absorption plus optimale.

Aujourd'hui, les technologies couches minces concernent plusieurs matériaux PV : le Si amorphe (a-Si) et le Si multijonctions amorphe/microcristallins (a-Si/ μ c-Si), la technologie CdTe (tellure de cadmium), et la technologie CuInGaSe_2 (Cuivre-Indium-[Gallium]-di-Sélénium).

D'autre part, un certain nombre de technologies PV sont à l'étude avec un potentiel de rendement plus élevé et/ou un moindre coût par rapport aux technologies c-Si et films minces. Parmi ces nouveaux concepts, les cellules organiques et les cellules à concentration (CPV) à base de composés III-V commencent à émerger sur le marché.

I.A.1 Définition d'une « couche mince »

Il est important de bien définir le terme de « couche ou film mince » pour applications PV. Chopra et al. donnent une définition précise des couches minces dans le cas des technologies solaires et présentent les critères permettant de différencier une couche « mince » d'une couche « épaisse » [CHOPRA04]. Ils définissent une couche mince comme un matériau créé *ab initio* par un procédé de croissance et une germination aléatoire d'espèces atomiques/ioniques/moléculaires, réactives/condensées, sur un substrat. Les propriétés structurales, chimiques et physiques d'un tel matériau, dépendent fortement des paramètres du procédé de dépôt et dépendent de son épaisseur. De manière générale, les technologies couches minces recouvrent l'utilisation de matériaux dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

Le second critère qui permet de définir un film mince est le matériau d'absorption. Conventionnellement, les matériaux absorbants sont des semiconducteurs inorganiques. Idéalement, le matériau absorbant pour la réalisation d'une cellule solaire doit être un semi-conducteur avec une largeur de bande interdite comprise entre 1 et 1,5eV, avec une absorption élevée ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) dans la région de longueur d'onde 350 - 1000 nm, un rendement quantique élevé pour les porteurs excités, une longueur de diffusion importante et une vitesse de recombinaison lente. Si ces conditions sont remplies et que le matériau est abondant, alors il permet, en principe, de fabriquer des cellules solaires en couches minces.

I.A.2 Le silicium amorphe (a-Si) et les multijonctions amorphes/microcristallin (a-Si/ μ -Si)

Le Si amorphe est généralement déposé sur un substrat en verre par CVD assistée par plasma à basse température (PECVD) à partir de gaz silane (SiH_4) et contient une proportion importante d'hydrogène (5 à 10%) qui va se lier aux liaisons pendantes du Si, afin de réduire la densité de défauts et permettre la collecte de charge et le dopage du matériau. Ce matériau

est donc un alliage amorphe de Si et d'hydrogène (a-Si : H). L'avantage de cette alliage est qu'il présente un gap direct : 1,77 eV, et donc un coefficient d'absorption plus élevé que le Si cristallin: une couche de 1 μm d'épaisseur suffit à capter le rayonnement reçu. Une cellule en a-Si présente d'autres atouts : sa tension décroît nettement moins que le Si cristallin lorsque l'éclairement baisse et lorsque la température s'élève.

En introduisant une forte proportion d'hydrogène gazeux dans le plasma de SiH_4 , on peut créer dans le matériau en croissance une production de micrograins cristallisés. Le matériau obtenu, dit Si microcristallin et noté $\mu\text{c-Si} : \text{H}$, est plus photoconducteur que l'amorphe et présente un gap optique inférieur, ce qui le rend plus favorable à la conversion du spectre solaire que le Si amorphe. Des cellules microcristallines de quelques microns d'épaisseur avec un rendement de 10,7% ont été développées à Neuchâtel [HANNI13]. En associant une telle cellule ou même deux cellules fines au a-Si, LG Electronics a mis au point des cellules triples avec un rendement de 13,4%. Et sur module avec des cellules tandem a-Si/a-SiGe/nc-Si, cet industriel a atteint le rendement record de 10,9% [YOU13].

Aujourd'hui, le Si amorphe n'occupe que 1% du marché mais il est vu comme une alternative au Si cristallin dans les régions où le climat est désertique et très ensoleillé, du fait des faibles pertes de performance avec la température [RECH13].

I.A.3 CdTe, CIS et CIGS

Le CdTe est intéressant du fait de son gap optique à 1,45 eV et de sa forte absorption qui permet d'absorber en moins de 2 μm la quasi-totalité du spectre visible. Ce matériau est utilisé sous la forme de couche mince polycristalline. Pour constituer une cellule CdTe, on pose une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre, qui sert de face avant. On dépose, ensuite, du CdS (sulfure de Cadmium) de type N, couplé à du CdTe de type P, pour former une hétérojonction. Ces cellules permettent d'atteindre des rendements records entre 19,6 et 20,4% sur cellule [TIWARI13]. La production est aujourd'hui très automatisée et basée sur un format unique de panneaux. First Solar a atteint le rendement record de 16,1% sur module [FIRSTSOLAR13]. La part de marché de la filière CdTe est aujourd'hui de 4,5% alors qu'elle n'était que de 1% il y a 10 ans. Mais, il y a aujourd'hui plusieurs facteurs qui risquent de freiner le développement de la filière technologique CdTe : la pénurie du Te, élément rare et cher, et surtout la toxicité du Cd [DIRECTIVE03].

Le CIS, plus exactement le CuInSe_2 , est un autre matériau PV d'un alliage de cuivre, d'indium et de selenium. Il est couplé comme le CdTe à une couche de CdS de type N. Théoriquement, cette hétérojonction peut atteindre 25% de rendement, elle a d'excellentes propriétés d'absorption, mais son gap est un peu faible (1,04 eV). C'est pourquoi on ajoute du gallium: ainsi, le gap optique du CuGaSe_2 est de 1,65 eV.

L'alliage appelé CIGS, pour Cu(In,Ga)Se_2 , est obtenu en ajustant la concentration de gallium pour obtenir un gap optique autour de 1,45 eV. Le NREL (pour National Renewable Energy Laboratory) a pu atteindre des rendements de 19,6% sur des cellules sur substrats de verre [REPINS08]. La structure de base d'une cellule est constituée d'un substrat de verre recouvert de molybdène (Mo), qui servira de contact arrière, sur lequel on dépose la couche

active de CIGS dopée P, puis une couche de CdS pour former l'hétérojonction et enfin d'une couche de ZnO comme électrode transparente.

La technologie CIGS occupe aujourd'hui 3,5% du marché. Mais pour les mêmes raisons qu'évoquées ci-dessus (toxicité du cadmium), sa commercialisation risque d'être freinée. Les chercheurs travaillent donc sur une alternative à la couche CdS (ZnS par exemple).

I.A.4 Les cellules organiques et polymères

La recherche et le développement de cellules solaires à base de matériaux organiques ou de polymères est motivée par les avantages que présentent ces matériaux : faible coût, matière première quasi illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples... Cette solution permettrait en plus de traiter selon une même technologie le substrat (support mécanique), le matériau actif où a lieu la conversion PV et l'encapsulation. Il existe aujourd'hui des cellules PV organiques photosensibles dont le rendement de conversion est proche des 12% (Sharp) [KOMIYA11].

Elles reposent sur la technologie dite de Grätzel (DSSC : cellule solaire à colorant [O'REGAN91]). Il s'agit d'un système photoélectrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui se compose d'une électrode transparente et conductrice sur laquelle est déposée une couche poreuse de nanoparticules de TiO_2 recouvert par un colorant qui absorbe la lumière (anode), d'une solution conductrice (électrolyte) dans laquelle est immergé le TiO_2 , et d'une électrode à base de platine (cathode). La force électromotrice de ce système vient de la rapidité avec laquelle l'électrolyte compense l'électron perdu par le colorant excité, avant que ce dernier ne se recombine : l'électron libéré par le colorant diffuse à travers le TiO_2 pour venir s'accumuler au niveau de l'électrode supérieure de la cellule et générer une différence de potentiel avec l'électrode inférieure.

La présence de l'électrolyte liquide constitue l'inconvénient majeur de cette technologie avec une faible stabilité en temps (évaporation) et une plage de températures de fonctionnement limitée. Des chercheurs de l'EPFL ont récemment remplacé le colorant par un matériau pérovskite à base d'halogénure de plomb (absorbeur inorganique : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) imprégné sur une couche mésoporeuse TiO_2 de type N et l'électrolyte par un matériau organique solide de type P. Cette nouvelle structure permet d'atteindre un rendement de 15% [MARCHIARO14]. La recherche s'oriente également vers une solution tout polymère. Dans cette filière, l'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la jonction, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (h^+) vers l'anode (ITO) et le transport des électrons (e^-) vers la cathode métallique (en aluminium Al, par exemple) [PEUMANS03]. Les meilleures performances actuelles ont été obtenues par Mitsubishi avec 10,7% de rendement [SCIENCE11]. L'essor de la filière est conditionné par une amélioration des rendements mais également par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules dont la dégradation est très importante au cours du temps.

I.A.5 Les matériaux III-V et cellules à concentration

Une autre filière technologique se développe, basée sur les composés III-V permettant de réaliser des cellules avec un rendement très élevé sur une faible surface avec une faible consommation de matières. Les matériaux de la colonne III-V tel que le GaAs, l'InP et leurs alliages dérivés sont des semi-conducteurs idéaux pour des applications PV, puisqu'il est possible d'ajuster le gap optique en changeant la composition. Sur une simple jonction en GaAs, le rendement atteint le record de 27,6% [KAYES11]. Cependant, cette technologie est beaucoup trop chère pour une application à grande échelle. Ainsi le marché des cellules III-V s'est limité à des applications dans l'espace. Depuis 2005, pour développer des applications terrestres rentables, les mutijonctions III-V se sont couplées à des systèmes optiques de concentration pour focaliser le rayonnement solaire [BETT13]. Les cellules obtenues sont appelées cellules à concentration photovoltaïque (CPV). Le concentrateur optique permet généralement de multiplier d'un facteur supérieur à 300 l'éclairement (spectre de référence : AM1,5, 1000W/m²=1sun, 25°C). Récemment, Sharp a obtenu le rendement record de 44,4% sur des cellules à triple jonctions InGaP/GaAs/InGaAs avec un système de concentration de 302 suns [BETT13].

Pour rester compétitive, cette technologie devra dépasser les 50% de rendement, en développant de nouvelles architectures de cellules, et en introduisant de nouveaux matériaux tout en utilisant des méthodes alternatives de croissance pour le dépôt des matériaux.

I.B Le silicium cristallin massif

Le marché du PV est dominé par la filière du Si cristallin massif. Ce semi-conducteur présente différents avantages. Il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir de mines de quartz ; il n'est pas toxique, il possède un oxyde naturel présentant d'excellentes propriétés isolantes et passivantes ; et il peut se doper facilement (avec du bore, du phosphore ou des éléments métalliques). La technologie est aboutie. Son seul véritable inconvénient est son gap indirect qui donne un faible coefficient d'absorption, nécessitant par conséquent une forte épaisseur de matériau pour absorber tout le spectre solaire (quelques dizaines de µm, cf. partie II.A de ce chapitre)

Le procédé classique de fabrication des modules en Si cristallin se déroulent en 5 étapes :

- Etape 1 : Elaboration du Si de grade solaire par voie métallurgique ou électronique à partir du Si métallurgique, lui-même obtenu par carbothermie à partir de quartz et d'un réducteur à base de carbone.
- Etape 2 : Cristallisation de ce Si solaire pour former des lingots pour obtenir du Si monocristallin ou multicristallin.
- Etape 3 : Découpe de ces lingots en briques puis en plaquettes dont les formats standardisés sont 125x125 mm² ou 156x156mm².
- Etape 4 : Réalisation de cellules. De nombreux procédés existent et comprennent les étapes ou fonctionnalités suivantes : création de la jonction P-N permettant la séparation des charges photogénérées, texturation de surface et dépôt de couches

antireflets permettant un bon confinement optique, passivation des surfaces par des mécanismes de dopages localisés.

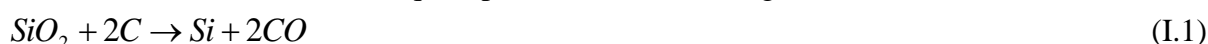
- Etape 5 : Assemblage des cellules en module PV (assemblage de cellule, connexion et encapsulation).

Le cadre de cette thèse s'intéresse au développement d'une méthode alternative à la filière actuelle pour l'élaboration des plaquettes de Si. Ainsi seules les trois premières étapes du procédé de fabrication des cellules solaires sont détaillées dans les paragraphes suivants. Le principe de fonctionnement et les limites physiques et technologiques du rendement d'une cellule en Si classique sont reportés en annexe A.

I.B.1 Purification du silicium

I.B.1.a Silicium métallurgique (MG-Si)

Le Si métallurgique (MG-Si, pour « metallurgical grade silicon ») est issu de la carboréduction de la silice. Cette réaction chimique est fréquemment utilisée pour extraire un métal à partir d'un minerai. Elle consiste à réduire dans un four à arc la silice par de la coke (charbon concentré en carbone quasi pur) selon la réaction globale suivante [TRASSY07] :



Le Si ainsi obtenu est qualifié de « métallurgique ». Il contient encore de nombreuses impuretés, comme des oxydes de Si (SiO_2) et des carbures de Si (SiC), ou encore des impuretés métalliques et des dopants. Le Si métallurgique est pur à environ 99 % (Si 2N), ce qui est encore largement insuffisant pour fabriquer des dispositifs électroniques ou PV. Selon l'application ciblée, il est possible de suivre ensuite différents procédés de purification plus ou moins efficaces et coûteux.

I.B.1.b Silicium de qualité électronique (EG-Si)

Le Si de qualité électronique (EG-Si, pour « electronic grade silicon ») est produit par voie gazeuse à partir du Si métallurgique. Il peut être obtenu suivant différents procédés, mais le plus répandu est le « procédé Siemens ». Celui-ci fait intervenir des étapes à haute température, ainsi que des dérivés chlorés [RICAUD97]. En effet, la première réaction consiste à oxyder le Si métallurgique en trichlorosilane ($SiHCl_3$) à l'aide d'acide chlorhydrique :



Le trichlorosilane est ensuite purifié par distillation fractionnée. Puis le Si est récupéré par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) selon la réaction inverse de l'équation I.2. Il se dépose sur des barreaux de Si polycristallin en forme de U inversé. Le Si de qualité électronique contient très peu d'impuretés (Si 9N à 11N). Les capacités de production de ce type de Si ont augmenté ces dernières années, et parallèlement son prix a nettement chuté. Ainsi, ce matériau est à l'heure actuelle aussi bien utilisé par l'industrie microélectronique que par l'industrie PV.

I.B.1.c Silicium de qualité solaire (SoG-Si)

Le Si de qualité solaire (SoG-Si) est défini comme du Si pouvant être utilisé pour la fabrication de cellules PV (Si 7N). Pendant longtemps, l'industrie PV s'est approvisionnée en SoG-Si quasi exclusivement auprès de l'industrie de la microélectronique, qui lui revendait ses rebuts (résidus du procédé Siemens, matériaux hors spécifications, extrémités de lingots). Cependant, depuis 2005, la consommation en Si de l'industrie PV a dépassé celle de l'industrie de la microélectronique. Aussi, il est devenu urgent de développer une filière d'approvisionnement spécifique à l'industrie PV, d'autant plus que le degré de pureté requis par les dispositifs PV est moins exigeant que celui imposé par l'industrie microélectronique (Figure I.2).

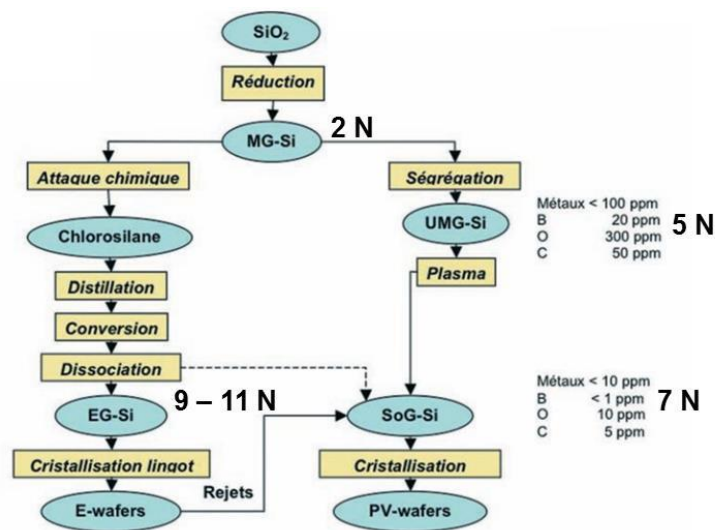


Figure I.2 : Présentation des différentes filières d'approvisionnement en SoG-Si. À gauche l'ancienne voie, dérivée de la filière électronique (EG-Si), à droite les nouvelles voies à partir de Si métallurgique amélioré (modifié à partir de [EQUER07]).

Dans cette direction, une multitude de procédés de fabrication de matériau de qualité solaire par voie métallurgique (SoG_M-Si) ont été développés (dont un exemple développé en France [KRAIEM10]). Les méthodes varient d'un industriel à l'autre, mais elles ont en commun le maintien du Si en phase solide et liquide (pas de phase vapeur). Ces procédés de purification ont généralement un impact environnemental moins élevé et leurs coûts (énergétique et financier) de production sont réduits.

I.B.2 Cristallisation des lingots de silicium

Une fois purifié, le Si est cristallisé. Plusieurs méthodes existent selon la qualité du cristal souhaitée. Parmi les technologies de cristallisation (c-Si), on distingue 2 variantes principales : le Si monocristallin (mono-c-Si), le Si multicristallin (multi-c-Si).

I.B.2.a Silicium monocristallin (mono-c-Si)

Le Si monocristallin est généralement obtenu par des techniques de tirage, selon le procédé Czochralski (Cz) ou par fusion de zone (FZ) et se présente sous la forme de lingots cylindriques. Ces procédés de cristallogenèse sont basés sur l'utilisation d'un germe monocristallin qui impose son orientation cristallographique au lingot au cours du tirage.

La première étape du procédé Cz consiste à mélanger la charge de Si avec la quantité d'impuretés dopantes souhaitée, puis de liquéfier le Si dans un creuset de silice en rotation. Un germe en Si monocristallin ultra-pur, lui aussi mis en rotation, est ensuite approché de la surface du bain de Si. Une fois le contact réalisé, le germe est tiré verticalement à faible vitesse, entraînant la croissance du lingot. Le matériau résultant présente de très faibles densités de dislocations.

Le procédé de Fusion de Zone (FZ) est utilisé pour produire des plaquettes encore plus pures. Un germe en Si est placé à une des extrémités d'un lingot polycristallin non dopé et tenu verticalement. Une spire d'induction mobile positionnée à l'interface germe/lingot permet d'obtenir localement une zone liquide de quelques centimètres d'épaisseur. La spire, et donc la zone fondue, se déplace ensuite de bas en haut le long du lingot et entraîne la cristallisation d'un lingot monocristallin de même orientation que le germe. Du fait de l'absence de creuset et du contrôle de l'atmosphère, la concentration en oxygène interstitiel est 10 à 100 fois plus faible que dans le Cz-Si. Les plaquettes issues de ce procédé ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle car le prix en est trop élevé. Elles sont réservées aux études de laboratoire, y compris dans ce travail, nécessitant des conditions de pureté exceptionnelles.

Les plaquettes issues des lingots (Cz) ont ainsi permis d'obtenir les rendements records de 24,7% en laboratoire en 1999 [ZHAO99] suivi de près par les résultats impressionnants de Sunpower avec 22,4% à l'échelle industrielle [COUSINS10].

Bien que ce type de matériau soit relativement onéreux, la part de marché du Si monocristallin est très importante (36%) car elle permet de fabriquer des cellules à haut rendement.

I.B.2.b Silicium multicristallin (multi-c-Si)

Les principaux procédés de cristallisation utilisent la solidification dirigée du Si permettant de produire des lingots multicristallins ayant une structure de grains colonnaires. Cette structure n'est pas idéale par rapport à la référence monocristalline mais elle est bien adaptée à la fabrication de cellules PV. Dans un premier temps, le Si charge est fondu dans un creuset en quartz. Des impuretés dopantes lui sont ou non incorporées. Puis, la chaleur est extraite par le bas du lingot, en retirant une pièce calorifuge auparavant en contact avec le creuset (procédé POLIX (Photowatt) [DONON84]). Les premiers cristaux apparaissent sur le fond du creuset par le bas et l'interface solide/liquide se déplace ensuite vers le haut jusqu'à cristallisation complète.

En fin de cristallisation, les lingots sont éboutés : la partie basse et les côtés du lingot sont éliminés car contaminés par diffusion en phase solide des impuretés depuis le creuset. La partie haute est également écartée à cause d'une forte concentration en impuretés, due aux

mécanismes de rétrodiffusion et de ségrégation. Enfin, les lingots cristallisés sont découpés en briques. Les rendements records des cellules sont à 20,4% en laboratoire obtenus par le Fraunhofer en 2004 [SCHULTZ04] suivi de près par les récents résultats de Q-Cells avec 18,5% à l'échelle industrielle [PVTECH12]. Cette technologie, compétitive en termes de coût, occupe aujourd'hui 55% du marché.

Aujourd'hui, deux variantes de croissances par solidification dirigée sont développées dans le but d'augmenter la qualité des plaquettes. Le multicristallin haute qualité vise la réduction de la densité de dislocations et de ce fait une meilleure homogénéité de rendement PV avec un gain en particulier sur la tension de circuit-ouvert. Le quasi-monocristallin est obtenu par croissance sur des germes monocristallins. Ainsi, il a été possible d'obtenir des lingots de 60 et 400kg avec une fraction monocristalline orientée $\langle 100 \rangle$ supérieure à 99% [PIHAN12]. Les plaquettes issus de ces lingots ont permis d'obtenir d'excellents rendements de 18,8% en moyenne en homojonction sur une structure de cellule PERT (pour Passivated Emitter, Rear Totally diffused, type N) [VESCHETTI13] et 21,5% en hétérojonction HIT (pour Heterojunction with Intrinsic Thin layer, type N) [JAY13].

I.B.3 Découpe des lingots en plaquettes

Les lingots monocristallins ou les briques multicristallines sont finalement découpés en plaquettes à l'épaisseur souhaitée (en général entre 150 et 300 μm). Dans le procédé standard où l'abrasion est réalisée par des particules de SiC, cette étape est couramment effectuée à l'aide d'une scie à fil d'acier lubrifié qui, par un jeu de rouleaux, permet la découpe de la totalité du lingot/de la brique en une opération. Avec la technologie de découpe des plaquettes par scie à fil utilisée actuellement, la diminution de l'épaisseur des plaques en dessous de 170 μm est fortement ralentie par la perte de matière (« kerf loss »). Celle-ci est proportionnellement croissante à la diminution des épaisseurs et constitue déjà 40 à 50 % de Si perdu sous forme de poudre dans le trait de découpe. La poudre de Si mélangée au lubrifiant est difficilement récupérable.

De nouvelles méthodes de découpe sont envisagées pour satisfaire la demande des fabricants de cellules qui exigent des plaquettes de plus en plus fines. Parmi celles-ci, la découpe à fil diamanté est prometteuse. Bien que le diamètre du fil soit similaire, la découpe s'avère plus rapide et l'utilisation possible d'un fluide propre comme l'eau pourrait permettre un recyclage de la poudre de Si issue de la découpe. Néanmoins, l'impact de cette technique sur l'état de surface des plaquettes nécessite des études pour s'assurer de sa compatibilité avec les exigences du marché.

D'autres méthodes pour élaborer le Si sous forme de plaquettes sans passer par des étapes de découpe ont donc été développées.

I.C Conclusion : vers une filière Si alternative

Les technologies couches minces recouvrent l'utilisation de matériau dont l'épaisseur nécessaire à l'absorption est de quelques microns avec un coefficient d'absorption élevé afin d'obtenir des cellules solaires à hauts rendements. C'est le cas des matériaux CdTe, CIGS, et

les matériaux III-V dont les gaps optiques sont proches de 1,5eV, idéal pour l'absorption optimale du spectre solaire. Cependant ces matériaux ont soit un coût élevé, soit leur mise en œuvre nécessite l'utilisation d'éléments rares (tellure, indium) et/ou toxiques (cadmium). Ces facteurs ont tendance à limiter l'expansion de ces technologies.

Ainsi, le matériau qui domine le marché du PV aujourd'hui reste le Si malgré son gap indirect de 1,12eV: matériau abondant, bon marché et non toxique. L'inconvénient de la filière Si massif réside dans le procédé de fabrication des plaquettes Si qui conduit à une perte massive de matière. Seul 60% de la masse des lingots cristallisés est transformée en plaquettes, le reste étant sous la forme de fines particules de Si.

Dans l'objectif de limiter le coût et la perte de matière associés à cette étape de découpe, des solutions alternatives ont vu le jour, telle que la cristallisation directe de Si sous forme de rubans dont un exemple est la croissance sur ruban de carbone [BELLANGER10]. Les différentes variantes de Si rubans ne sont plus représentées aujourd'hui dans la production mondiale malgré plusieurs années de développement en raison principalement de leur faible productivité et d'une qualité variable suivant les procédés. D'autres alternatives existent et les efforts de la R&D sont nombreux, notamment, pour le développement de couches minces à base de Si.

La première approche, développée auparavant, concerne les couches minces en Si amorphe et microcristallin. En jouant sur la structure du réseau cristallin du Si, les propriétés optiques diffèrent et autorisent la formation de cellules PV avec des couches absorbantes inférieures à 1 μ m. L'augmentation des performances est envisagée dans le cadre de cellule à multijonctions, qui ont l'avantage d'utiliser au mieux le spectre solaire, en intégrant différents matériaux : a-Si : H, μ -Si : H et a-SiGe : H. Malgré de nombreux progrès dans ce domaine, cette approche est complexe. Il y a une grande variabilité des propriétés de ces matériaux en fonction de leur microstructure et l'optimisation de l'architecture de ces cellules est délicate.

La deuxième approche, qui rentre dans le cadre de cette thèse, est développée dans la partie suivante, et concerne le développement de couches minces en Si à base de Si cristallin.

II La filière des couches minces en silicium cristallin

L'idée basique derrière les cellules en couches minces de Si cristallin (ou Crystalline Silicon Thin-Film solar cells — CSiTF en anglais) est la réalisation d'une couche de Si de très haute qualité structurale et électronique de faible épaisseur (10-50 μ m) sur un substrat bas coût par un procédé de croissance épitaxiale de faible coût (Figure I.3) [BEAUCARNE06].

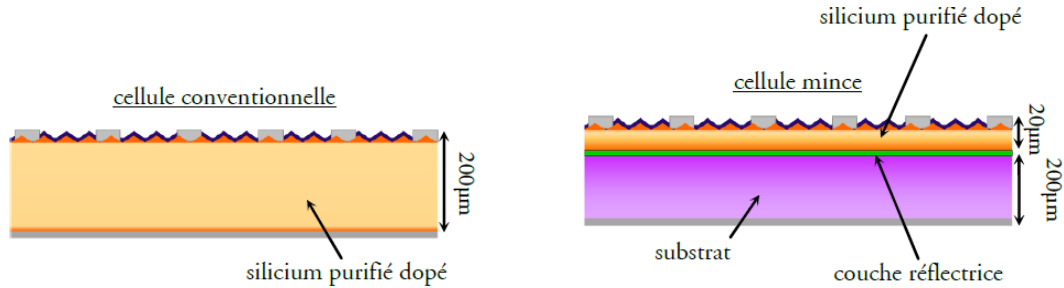


Figure I.3 : Schéma d'une cellule couche mince de Si cristallin (à droite) comparé à une cellule de Si conventionnelle (à gauche). En orangé : couche active de la cellule.

Cependant cette filière nécessite une réflexion importante, concernant la nature du substrat sur lequel la couche est déposée, l'épaisseur de la couche active et le développement de structure visant à optimiser l'absorption optique. Ensuite, un très grand nombre de technologies couches minces en Si cristallin sur substrat bas coût sont en cours d'avancement. Elles peuvent être divisées en deux catégories suivant le type de substrat utilisé : substrat Si ou substrat « étranger » (verre, céramique, graphite ... etc.). Une autre catégorie basée sur le transfert de films monocristallins, sur substrat étranger est en cours de développement. Enfin plusieurs techniques d'épitaxie sont possibles pour réaliser la couche active de Si à plus ou moins hautes températures. Suivant la technique d'épitaxie, la qualité structurale et la morphologie peuvent être différentes.

II.A Les couches minces en silicium cristallin : les caractéristiques principales

II.A.1 Avantages et contraintes

Le principal avantage de cette technologie est de consommer beaucoup moins de Si purifié. En effet, la quantité présente dans une cellule peut être divisée par un facteur compris entre 4 et 10. Cette technologie n'implique pas de sciage de plaques, il n'y a donc pas de « kerf loss ». Cela permet ainsi de diviser à nouveau la quantité de Si purifié par 2 environ. On estime que les technologies industrialisées actuellement utilisent 5 g de Si de haute pureté par watt-crête et que la production de plaquettes constitue 30 % du coût du module (voir Introduction, [ITRPV13]). Dans cette mesure, la baisse de consommation du Si utilisé représente un potentiel de réduction du coût de production à condition que l'on parvienne à un rendement de conversion comparable.

La tension théoriquement atteignable par une cellule mince est plus élevée que celle par une cellule épaisse. En effet, d'après [GREEN84], dans le cas de faible injection d'une cellule de type P ($\Delta n \ll N_A$), représentatif du fonctionnement courant des cellules solaires en Si, la limite supérieure de la tension de circuit ouvert V_{OC} , limitée par la recombinaison due aux défauts en volume (voir annexe A, pour les définitions des différents types de recombinaisons), s'exprime suivant :

$$V_{OC}^{\max, Bulk} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L \tau_{n0} N_A}{q n_i^2 W_B} \right) \quad (I.3)$$

Et si elle est limitée par la recombinaison de surface :

$$V_{OC}^{\max, Surface} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L N_A}{q n_i^2 S_{n0}} \right) \quad (I.4)$$

Avec, N_A la concentration en dopants de type P dans la base, k_B la constante de Boltzmann, T la température, q la charge de l'électron, J_L le courant photogénéré, n_i la concentration en porteurs intrinsèques, W_B la largeur de la base, τ_{n0} la durée de vie des électrons en volume et S_{n0} la vitesse de recombinaison surfacique des électrons.

Dans le premier cas, la valeur limite de la tension augmente quand W_B diminue. Ainsi, plus la cellule est mince, plus la tension de circuit ouvert atteignable sera élevée. Si les recombinaisons de surface dominant, en revanche, le $V_{OC}^{\max, Surface}$ est indépendant de l'épaisseur. Ces tendances restent valables dans le cas de forte injection de porteurs. De plus, même si les recombinaisons en volume et en surface sont extrêmement basses et que la limitation n'est plus due qu'aux recombinaisons Auger, la tendance reste la même. Le taux de recombinaison étant bas, on est plutôt dans le cas de forte injection, et la limite de tension de circuit ouvert est :

$$V_{OC}^{\max, Auger} = \frac{2}{3} \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J N_A}{q n_i^2 (C_n + C_p) W_B} \right) \quad (I.5)$$

Avec C_n et C_p les coefficients Auger, respectivement pour les électrons et les trous. Là encore, plus W_B sera faible, et plus la tension limite sera élevée, cette tendance reste valable pour la formule à faible injection.

D'autre part, dans le cas d'un matériau idéal (recombinaison radiative et Auger) avec une vitesse de recombinaison en surface nulle (passivation idéale), une vitesse de recombinaison due aux défauts nulle (pas de recombinaison Shockley-Reed-Hall), une couche antireflet en surface et une couche réfléchrice en face arrière parfaites, l'épaisseur optimale a été calculée pour être d'environ 80 μm avec un rendement de conversion de 28,8% [GREEN99].

La prise en compte de la vitesse de recombinaison en surface, aussi faible soit-elle, a pour conséquence un décalage de l'optimum à une plus grande valeur de l'épaisseur. En effet, en effectuant le même calcul, mais en prenant en compte la valeur de la vitesse de recombinaison pour la meilleure passivation de surface réalisée, une épaisseur optimale de 1 mm est trouvée avec un rendement proche de 27% (Figure I.4, courbe 2). Cependant le rendement pour une couche de 80 μm reste quand même très élevé. Donc avec une épaisseur de Si 10 fois moins importante, on obtient un rendement inférieur de seulement 10%.

Alors que pour les cellules solaires conventionnelles, il est primordial d'avoir une durée de vie des porteurs minoritaires élevée, pour les cellules minces la passivation de surface et la qualité du matériau sont de même importance [GRAU13]. L'utilisation de cellules minces est généralement considérée comme étant à l'origine d'une baisse de rendement, pourtant ce n'est plus vrai dans certaines circonstances. En effet, selon la durée de vie des porteurs minoritaires, la simulation montre qu'en passant à une épaisseur plus faible on ne modifie le rendement que très faiblement, et qu'on peut l'améliorer significativement, et ce même avec une passivation de surface modeste (Figure I.5). D'une manière générale, l'épaisseur optimale varie linéairement avec la longueur de diffusion des porteurs, de sorte qu'avec un matériau de basse qualité en raison d'un procédé à faible coût, l'épaisseur optimale sera celle d'une cellule mince.

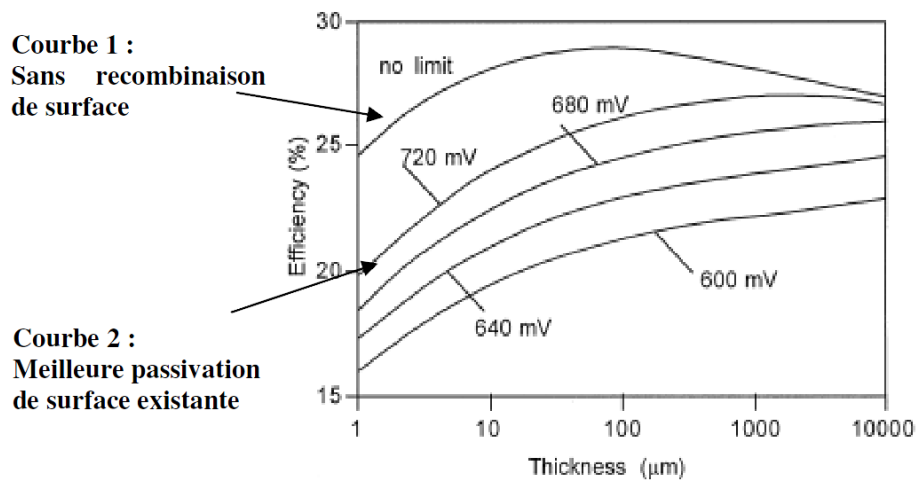


Figure I.4 : Rendement de conversion en fonction de l'épaisseur des cellules pour différentes passivations de surface (d'après [GREEN99]).

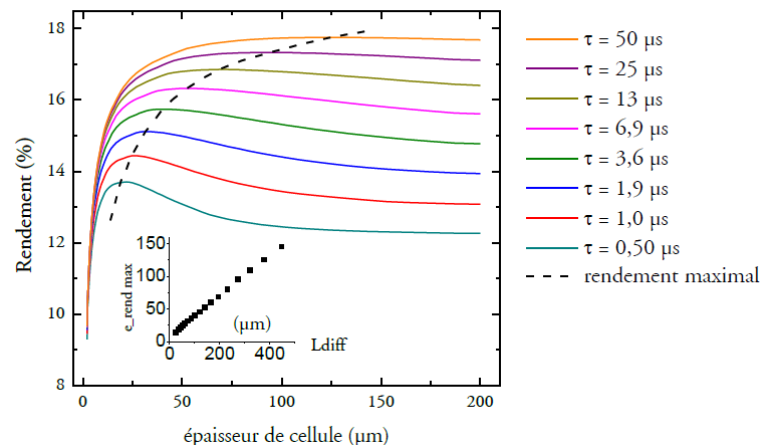


Figure I.5 : Simulation PC1D de l'évolution du rendement cellule en fonction de l'épaisseur de cellule, pour différentes valeurs de durée de vie des porteurs minoritaires. En insert, la valeur de l'épaisseur, pour laquelle le rendement est maximal, est affichée en fonction de la longueur de diffusion des porteurs. ($S_{avant} = S_{arrière} = 1000 \text{ cm.s}^{-1}$) (D'après [GRAU13]).

Les couches minces en Si cristallin combinent donc les avantages des techniques conventionnelles en Si cristallin en termes de rendement élevé, de durabilité auxquels s'ajoute une bonne maîtrise industrielle de la technologie cellule.

Cependant, pour avoir un rendement aussi élevé que les cellules conventionnelles, les pertes dues à une plus faible absorption dans les couches minces nécessitent de développer des structures spécifiques. Le confinement optique est une part importante de la recherche dans le domaine des couches minces en Si cristallin. Quelques solutions techniques pour l'amélioration de l'absorption dans la couche active sont détaillées dans la partie suivante.

II.A.2 Les structures pour le confinement optique

Si l'épaisseur de Si est plus faible, la proportion des photons incidents pouvant être absorbés sera plus faible. Dans l'ultraviolet et le visible, le coefficient d'absorption est suffisamment élevé pour que cette différence soit négligeable (voir aussi le paragraphe limitations physique et technologique du rendement en annexe A). En revanche dans les longueurs d'onde du proche infrarouge (où le coefficient d'absorption est plus faible) un grand nombre de photons sont perdus. Cela peut être visualisé comme la différence entre la courbe bleue et la courbe rouge de la Figure I.6.

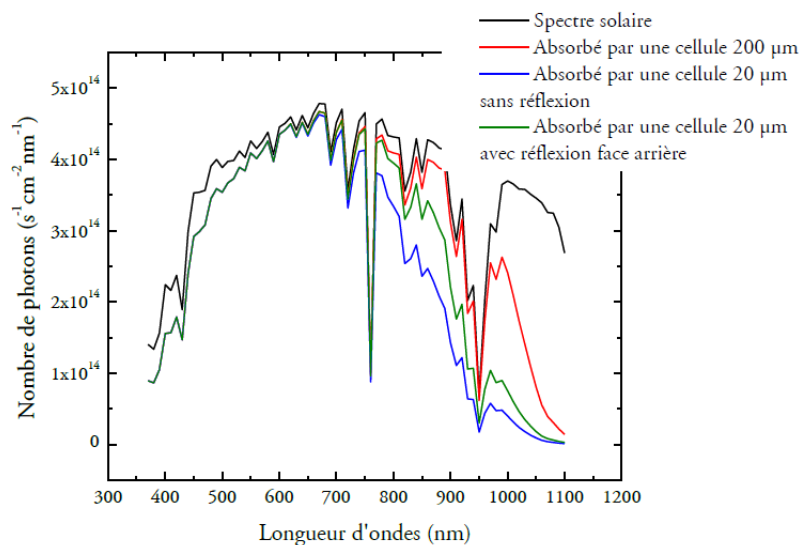


Figure I.6 : Spectre en nombre de photons par seconde et par nanomètre de longueur d'onde absorbé par cm² de cellules solaires de différentes configurations (les chemins sont de direction normale à la surface de la cellule) (d'après [GRAU13]).

Cette perte peut être compensée par le piégeage optique, dont le principe est d'avoir le plus grand nombre possible de photons dans la couche, et de les empêcher d'en sortir. Ainsi, ils ont plus de chances d'être absorbés pour former une paire électron-trou. Le piégeage optique est donc beaucoup plus important dans une cellule mince que dans une cellule épaisse.

Un moyen de réduire cet effet est d'allonger le chemin optique en le rendant oblique à l'intérieur de la cellule. Pour améliorer le trajet optique dans la couche active, une première

approche consiste à réaliser une texturation du substrat avant la croissance épitaxiale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes. De cette manière, pour les photons, tout se passe comme si la cellule était épaisse de $W/\cos\theta$ (voir Figure I.7). Cet effet de la texturation de la face avant de la cellule, qui a une importance secondaire pour une cellule épaisse (par rapport au fait de réduire la réflexion externe), devient très avantageux pour une cellule mince.

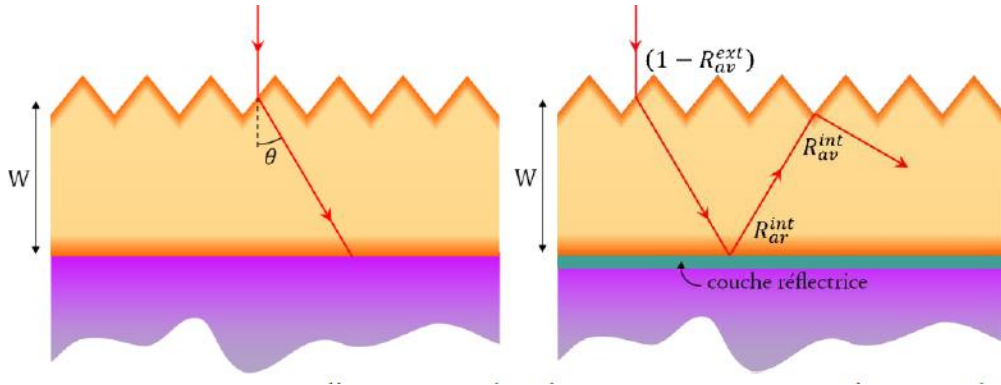


Figure I.7 : Piégeage optique. Allongement du chemin optique par inclinaison des rayons (à gauche) et piégeage optique par le biais de la réflectivité externe en face avant R_{av}^{ext} , la réflectivité interne en face arrière R_{ar}^{int} due à la présence d'une couche réfléchissante et la réflectivité interne en face avant R_{av}^{int} (à droite).

Le piégeage optique peut également être amélioré par une réflexion interne élevée des photons. Ainsi la cellule joue le rôle de cavité piégeant les photons jusqu'à ce qu'ils soient absorbés (Figure I.7). Sur la Figure I.6, la courbe verte représente le spectre absorbé si la cellule dispose d'un réflecteur arrière. On voit ainsi qu'une importante partie des photons perdus en passant à la cellule mince est regagnée grâce au réflecteur. Il est à noter qu'un piégeage optique réussi entraîne une densité locale de porteurs plus élevée.

D'un point de vue technologique, la réflexion ne peut avoir lieu que s'il existe un milieu avec un indice de réfraction différent entre le substrat et la couche épitaxiée. La principale restriction, dans ce cas, est que le matériau réflecteur doit permettre la croissance épitaxiale. On distingue trois solutions :

La première repose sur l'utilisation d'une couche intermédiaire en Si poreux. Au moyen de la porosité, on peut contrôler l'indice de réfraction et le Si poreux agit en tant que matrice pour la croissance épitaxiale en conservant l'information cristallographique du substrat en-dessous [ABOUELSAOOD01]. Cette couche peut aussi agir comme une barrière de diffusion des impuretés provenant du substrat [TSUO96]. Le principal défi concerne la mise en œuvre expérimentale car il faut pouvoir maintenir les propriétés réfléchissantes, au cours du processus de dépôt de Si, qui a lieu à haute température. En effet le Si poreux n'est pas stable et tend à se réorganiser vers une configuration de plus faible énergie. Ensuite, un phénomène de remplissage des pores peut se produire suivant la technique de croissance : une partie du Si déposé peut être incorporé dans la structure poreuse, réduisant ainsi la porosité [BEAUCARNE06].

La seconde solution repose sur l'épitanie sélective latérale (ELO pour Epitaxial Lateral Overgrowth) sur une couche diélectrique (généralement oxyde thermique) ou métallique avec des fenêtres permettant une connexion cristallographique du substrat Si. La vitesse de croissance latérale est renforcée par rapport à la vitesse de croissance verticale afin de réaliser une épitanie sur toute la surface du matériau diélectrique. Une façon d'obtenir une couche de Si homogène sur le matériau diélectrique est d'imposer une distance entre les ouvertures d'environ 2 fois l'épaisseur de couche épitanie souhaitée [BEAUCARNE06].

Enfin, la troisième solution repose sur formation d'un réflecteur de Bragg [IVANOV09]. Ce dernier est constitué d'une alternance de deux couches satisfaisant la relation :

$$n_1 e_1 = n_2 e_2 = \frac{\lambda_0}{4} \quad (\text{I.6})$$

avec n_i l'indice de réfraction et e_i l'épaisseur de la couche i et λ_0 la longueur d'onde à laquelle est centrée le plateau de forte réflectivité. La réflexion sera d'autant meilleure que les indices de réfraction des deux couches seront éloignés l'un de l'autre. Ceci peut être obtenu en alternant du Si poreux de deux porosités différentes, ou bien en alternant différents matériaux (voir Tableau I.2). Le spectre de réflectivité du réflecteur peut encore être élargi en utilisant deux réflecteurs de Bragg empilés l'un sur l'autre, centrés sur deux longueurs d'onde distinctes [KRC09] ou bien en variant graduellement l'épaisseur des couches [KUZMA08].

Réflecteur	Indice de réfraction
Si cristallin	3,6
SiO ₂	1,5
SiN _x :H	2-2,8 ⁽¹⁾
Si ₃ N ₄	2
SiC	2,6 ⁽²⁾
Al ₂ O ₃	1,7
Si poreux	1-3,6 ⁽³⁾

Tableau I.2: Indice de réfraction à 950 nm de longueur d'onde et à 300K de différents matériaux pour utilisation en réflecteur. (1) selon stoechiométrie; (2) pour le SiC amorphe par PECVD, valeurs différentes selon la stoechiométrie; (3) selon porosité, D'après [GRAU13].

II.A.3 Les difficultés technologiques

Bien que les bases théoriques des couches minces en Si cristallin aient été développées depuis 30 ans, les problèmes techniques sont nombreux pour réaliser des cellules sur des lignes industrielles exigeant des cadences élevées et des faibles coûts de production. Parmi les problèmes spécifiques, on mentionnera : le développement de substrat bas coût avec des propriétés spécifiques, les techniques d'élaboration de couches minces en Si qui doivent être

rapides ($\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$) et le développement d'étapes de procédé adéquat pour la fabrication d'une cellule.

Plusieurs groupes de chercheurs dans le monde ont développé les couches minces en Si cristallin suivant différentes approches (pour une vue d'ensemble, voir [SLAOUI98, MCCANN01, BERGMANN02, CATCHPOLE01]). La figure I.8 ci-après montre une liste non exhaustive de différentes approches en fonction du type de substrat et de la gamme de température du procédé appliqué.

Ainsi, la première approche s'oriente vers la fabrication de cellules PV basées sur du Si microcristallin ($\mu\text{c-Si}$), avec une taille de grains $< 1 \mu\text{m}$, élaboré sur du verre. Les meilleurs rendements de conversion obtenus sont de 10,7% (Tableau I.1).

La deuxième approche concerne l'utilisation de Si microcristallin ($\mu\text{c-Si}$) ou polycristallin (poly-Si) à basse température, avec une taille de grains $> 1 \mu\text{m}$, élaboré sur du verre. On peut citer le rendement module maximum de 8,2% détenu par PacificSolar [BASORE02]. Le Si polycristallin est obtenu par des procédés de recristallisation du Si (Cristallisation en phase solide (SPC), Aluminium Induced Crystallisation (AIC), Cristallisation par recuit laser (LIC), Recristallisation par fusion localisée (ZMR) ([CATCHPOLE01, POORTMANS06]).

La troisième approche rentre dans le cadre de cette thèse sera traitée dans la partie suivante. Elle concerne l'utilisation de Si polycristallin à larges grains ($g > 100 \mu\text{m}$), multicristallin ou monocristallin déposé sur des substrats résistants à haute température (Si, graphite ou céramique) ou des substrats réutilisables pour le transfert de film cristallin. Dans cette catégorie, on peut citer le module d'Astropower avec un rendement de 16,6% [SIMS03] ou encore le résultat récent de SOLEXEL, basé sur le transfert de film avec un rendement de 20,4% sur cellule [KAPUR13] (Tableau I.1).

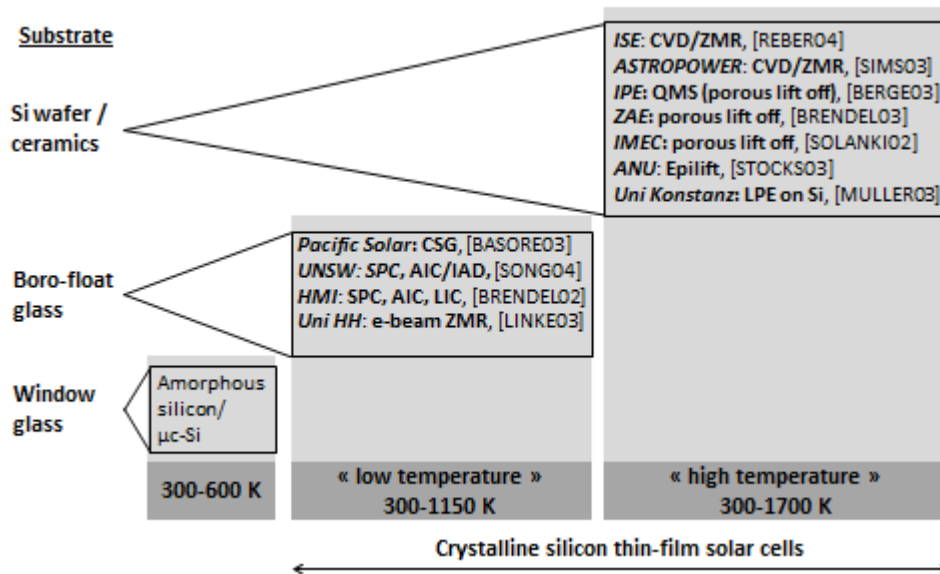


Figure I.8 : Vue d'ensemble des recherches effectuées sur différents concepts de couches minces en Si cristallin. Il n'y a pas de détails concernant la technologie Si amorphe/ Si microcristallin. Dans chaque cadre, on retrouve une abréviation du nom de l'institut ou de l'entreprise, suivi d'une courte description du concept et d'une référence (d'après [REBER04]).

II.B Les technologies « hautes températures »

Dans le cadre de cette thèse, la croissance de Si cristallin par un procédé d'Épitaxie en Phase Liquide (EPL) est étudiée. Dans les paragraphes suivants, l'approche « haute température » est donc développée. Différents concepts existent pour l'obtention de couches minces de Si cristallin. Une première voie consiste à cristalliser un dépôt de Si sur un substrat « étranger » ou un substrat de Si de qualité dégradée nécessitant le dépôt d'une couche intermédiaire, barrière à la diffusion d'impuretés dans la couche active. La deuxième voie repose sur le transfert de couches minces en Si monocristallin sur substrat étranger. La dernière voie consiste à réaliser un dépôt de Si par épitaxie sur un substrat en Si de qualité dégradée et correspond à l'application visée dans le cadre de ce projet.

II.B.1 Recristallisation et épitaxie sur substrat étranger

Ce concept, illustré sur la figure I.9, est complexe. Son principe repose sur l'utilisation d'un substrat « étranger » résistant à des procédés hautes températures. Ainsi il permet de s'affranchir de la nécessité de l'utilisation d'un substrat cristallin.

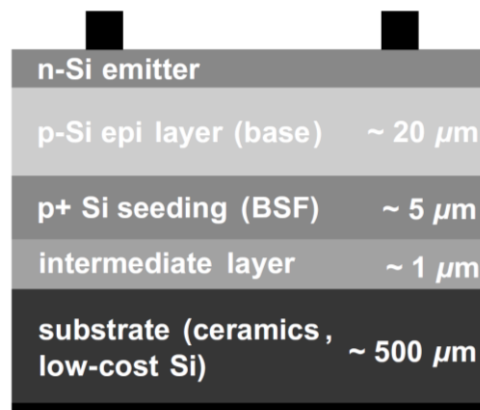


Figure I.9 : Schéma de la structure d'une cellule solaire à base de Si cristallin en couches minces sur substrat étranger. Le substrat est couvert d'une couche intermédiaire sur laquelle on dépose une couche de Si très dopé que l'on recristallise. Puis une couche mince est déposée par épitaxie afin de former un wafer, compatible avec le procédé industriel standard de fabrication de cellule solaire (d'après [REBER04]).

Le procédé s'adapte à n'importe quel substrat stable à hautes températures à condition que ce substrat soit conducteur et que son coefficient d'expansion thermique s'accorde avec celui du Si. Outre le Si ruban (SPP Si, [KIELIBA03]) ou le Si de qualité métallurgique amélioré, un certain nombre de matériaux céramiques peuvent convenir pour le choix du substrat, parmi lesquels on retrouve le carbure de Si (SiC, [BAU03]), les céramiques à bases de nitrure (Si_3N_4 , [REBER00]), le silicate de zirconium (ZrSiO_4 , [KIELIBA02]), la mullite ([BOURDAIS00]) ou le graphite ([LUDEMANN97]).

Le substrat est revêtu d'une couche intermédiaire (CI), dont le rôle principal est d'empêcher la diffusion des impuretés provenant du substrat dans la couche de Si. La couche intermédiaire peut remplir d'autres rôles : elle peut faire partie intégrante de la structure de contact en face arrière et agir comme un réflecteur. Une texturation de cette couche peut également être réalisée facilement pour le confinement optique. Les principaux matériaux testés pour la réalisation de la couche intermédiaire sont le dioxyde de Si (SiO_2), le nitrure de Si (SiN_x) et le carbure de Si (SiC) généralement déposés par PECVD. Le principal avantage du SiC par rapport aux deux autres matériaux est de présenter une mouillabilité élevée avec le Si et d'être un matériau conducteur, cependant son indice de réfraction est élevé (Tableau I.2).

Ensuite, un procédé constitué de trois étapes permet de former la couche de Si. Tout d'abord, une couche de Si très dopée ($10^{19} \text{at.cm}^{-3}$) est déposée (généralement par APCVD, voir paragraphe II.C.1.b.) sur la couche intermédiaire. La couche déposée est microcristalline et la taille des grains est trop petite pour obtenir des cellules à hauts rendements. Elle est alors recristallisée dans une seconde étape. Il existe plusieurs procédés de recristallisation (voir [POORTMANS06]). La méthode ZMR (pour Zone Melting Recrystallisation) est généralement utilisée pour ce type d'application. En appliquant les paramètres appropriés, il est possible de passer d'une taille de grain de l'ordre du μm^2 au cm^2 ($\times 10^8$). Cependant, cette technique peut présenter différents inconvénients : en raison des températures très élevées, les impuretés peuvent diffuser très vite du substrat dans le Si. Elle impose en plus d'importants gradients de température.

La couche recristallisée sert alors de germe pour le dépôt par épitaxie de la couche active. Ce procédé permet la formation d'une jonction P^+/P (dans le cas d'un dopage au bore), qui agit comme un BSF et réduit ainsi le taux de recombinaison en face arrière de la couche épitaxiée. Malgré le nombre important d'étapes, ce concept pourrait avoir un potentiel de réduction des coûts, car il permet d'avoir un plus grand choix de substrats.

Une vue d'ensemble sur les rendements atteints à partir de l'approche par recristallisation et croissance de Si par épitaxie sur substrat bas coût est exposée dans le tableau I.3. Ces résultats proviennent de l'institut Fraunhofer. Ils montrent que lorsqu'une couche intermédiaire idéale en SiO_2 sur substrat Si multicristallin (Cz) est utilisée, avec un bon confinement optique (texturation et réflexion en face arrière), un rendement de 13,5% est atteint [KIELIBA03]. En remplaçant le substrat Si multicristallin par un substrat Si ruban (substrat potentiellement bas coût) le rendement atteint est de 11,3% [KIELIBA01]. En utilisant un substrat réalisé à partir de poudres de Si métallurgique de faible pureté et de SiC , le rendement atteint est de 10,7%, ce qui démontre l'efficacité de la couche intermédiaire en tant que barrière de diffusion [BAU03]. Sur d'autres céramiques, les rendements atteints sont compris entre 8 et 10%.

Type de substrat	Couche intermédiaire	Epaisseur (μm)	Rendement (%)	References
multi Si	PECVD - SiO ₂	27	13,5	[KIELIBA03]
SPP Si	PECVD - SiO ₂	30	11,3	[KIELIBA01]
Si/SiC	PECVD - SiO ₂ /SiNx	25	10,7	[BAU03]
Si ₃ N ₄	PECVD - SiO ₂ /SiNx	30	9,4	[REBER00]
ZrSiO ₄	PECVD - SiO ₂ /SiNx	30	8,3	[KIELIBA02]
Mullite	PECVD - SiO ₂ /SiNx	35	8,2	[BOURDAIS00]
Graphite	SiC		11	[LUDEMAN97]

Tableau I.3 : Vue d'ensemble sur les rendements atteints à partir de l'approche par recristallisation et croissance de Si par épitaxie sur substrat bas coût.

II.B.2 Transfert de film

Les procédés de transfert de films monocristallins permettent de contourner le problème de la taille des grains de la couche active. Ils ont d'abord été introduits afin de réduire les coûts de fabrication des cellules GaAs [MCCLELLAND80] ; puis utilisés dans le domaine de la microélectronique pour la fabrication de substrat SOI (Silicon On Insulator, procédé Smart-Cut® par SOITEC, [BRUEL94]) ; avant d'être utilisés pour la fabrication de couches minces de Si cristallin pour application PV.

Ils font généralement appel à une couche sacrificielle de Si poreux obtenue par anodisation électrochimique d'un substrat de Si monocristallin (Figure I.10). Le Si poreux subit une étape de restructuration à haute température qui autorise la croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de Si. On obtient un empilement couche mince/Si poreux/substrat. Après report de la couche sur un support tiers, idéalement bon marché, la couche fragile enterrée de Si poreux est détruite par contrainte mécanique. On récupère une couche mince de Si sur un support bon marché. Le substrat initial, après nettoyage, est réutilisé pour un nouveau cycle. L'objectif de ces procédés est l'obtention d'une couche de Si monocristallin de bonne qualité.

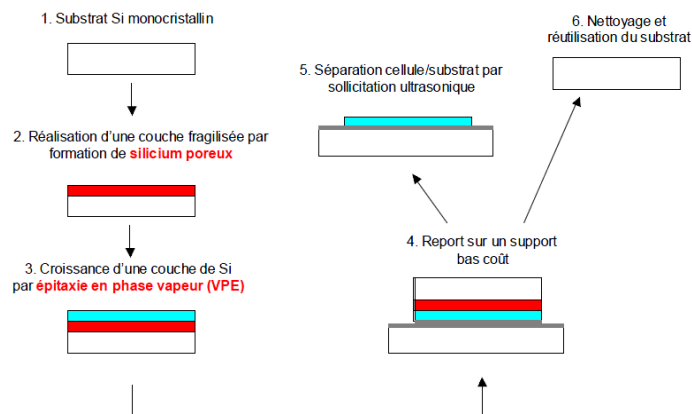


Figure I.10 : Procédé de transfert de couche mince de Si monocristallin (ELIT) développé à l'INL (d'après [KRAIEM05]).

De nombreuses équipes ont travaillé sur les différentes variantes de ce procédé, qui peuvent être classées en trois catégories selon le rang de l'étape de détachement et de transfert dans le procédé de fabrication (Figure I.11). Par la suite, les procédés existants et les performances des cellules obtenues sont rappelés (Tableau I.4).

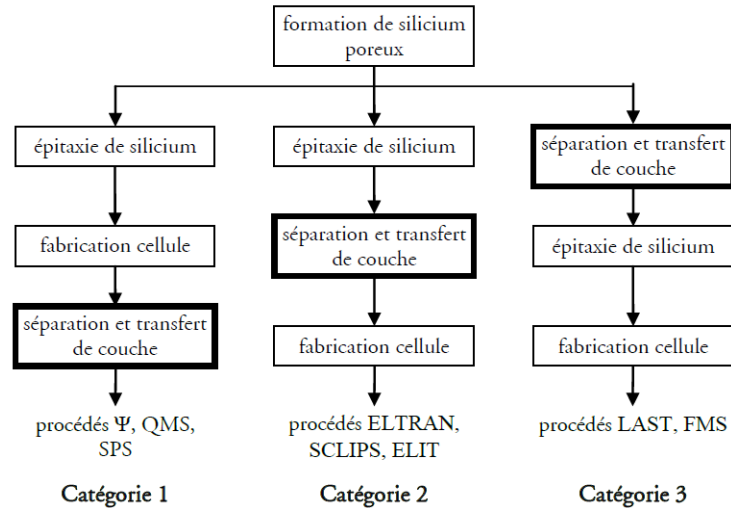


Figure I.11 Les différentes catégories de procédés de transfert par silicium poreux (d'après [SOLANKI02]).

Dans la première catégorie, le transfert se fait après fabrication de la cellule. Le procédé SPS (pour Sintered Porous Silicon) développé par la société Sony a permis d'obtenir des dispositifs PV de surface 4 cm^2 , avec une épaisseur de la couche active de $12 \mu\text{m}$, présentant un rendement de conversion de 12,5% [TAYANAKA98]. L'IPE de Stuttgart a réalisé à partir de films quasimonocristallins des cellules présentant un rendement de conversion de 16,6% pour une épaisseur de $44,5 \mu\text{m}$ et une surface de 4 cm^2 [BERGE01]. Le procédé Ψ (ou PSI pour Porous Silicon) développé par ZAE Bayern, a permis d'obtenir 15,4% de rendement sur une cellule de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur et une surface de 4 cm^2 [FELDRAPP03]. De plus, un rendement de 19,1% a été obtenu récemment par l'ISFH avec le procédé Ψ en utilisant une structure de type PERC (pour Passivated Emitter and Rear Cell) avec Al_2O_3 en face arrière sur une cellule de $43 \mu\text{m}$ d'épaisseur [PETERMAN11]. Ce résultat montre qu'en mettant à profit les méthodes avancées de passivation de surface, il est possible d'obtenir des rendements très élevés.

Dans la seconde catégorie, le transfert de film se fait après la réalisation de la couche active et avant les étapes de fabrication de la cellule. Le procédé SCLIPS (Solar Cells by Liquid Phase Epitaxy over Porous Silicon) dérivé du procédé ELTRAN utilisé pour la formation de SOI a été adapté pour les applications PV [NISHIDA99]. Un rendement de 9,3% est atteint sur des cellules de $0,2 \text{ cm}^2$ [YONEDARA00]. A l'INL, avec le procédé ELIT, pour lequel le poreux est formé et détaché en pleine plaque, un rendement de 12,1% a ainsi été obtenu sur une cellule biface et 8,2% sur une cellule à contacts arrière interdigités pour des épaisseurs de $50 \mu\text{m}$ [KRAIEM06].

Enfin, lorsque le transfert se fait avant l'étape de croissance de la couche active, le procédé fait partie de la troisième catégorie de la Figure I.11. Le procédé FMS (pour

Freestanding Monocrystalline Silicon) développé à l'IMEC, consiste en un détachement électrochimique de la couche poreuse avant l'épithaxie. Un rendement de 12,6% a été obtenu sur une surface d'1 cm², sur une cellule de 75 µm d'épaisseur dont 20 µm actifs [KIM05].

Procédés	Epaisseur (µm)	Surface active (cm ²)	Rendement (%)	Réutilisation du substrat	Institut/ Entreprise	References
SPS	12	4	12,5	Oui/ non démontrée	Sony	[TAYANAKA98]
PSI	25,5	3,88	15,4	Oui (x9)	ZAE Bayern	[FELDRAPP03]
QMS	44,5	4	16,6	Oui/ non démontrée	Université de Stuttgart	[BERGE01]
SCLIPS	50	0,2	9,3	Oui	Canon	[YONEDARA00]
FMS	25	0,98	12,6	Oui (x5)	IMEC	[KIM05]
ELIT	50	0,5	12,1	Oui (x3)	INL	[KRAIEM06]

Tableau I.4 : Vue d'ensemble sur les rendements atteints à partir des procédés de transfert de film minces de Si monocristallin.

II.B.3 Epithaxie sur substrat Si bas coût

Ce concept est le plus simple et correspond donc à l'application visée dans le cadre de la thèse, il est basé sur l'usage d'un substrat Si « bas coût », défini ci-après, sur lequel la couche active de Si est déposée directement par épithaxie (Figure I.12). Les avantages de cette approche sont évidents, une seule étape supplémentaire est nécessaire pour la fabrication de la cellule : l'étape de dépôt de la couche épithaxiée. Le procédé est compatible avec le procédé industriel standard utilisé aujourd'hui pour la fabrication de cellule solaire en Si cristallin (voir Annexe A et Figure I.12).

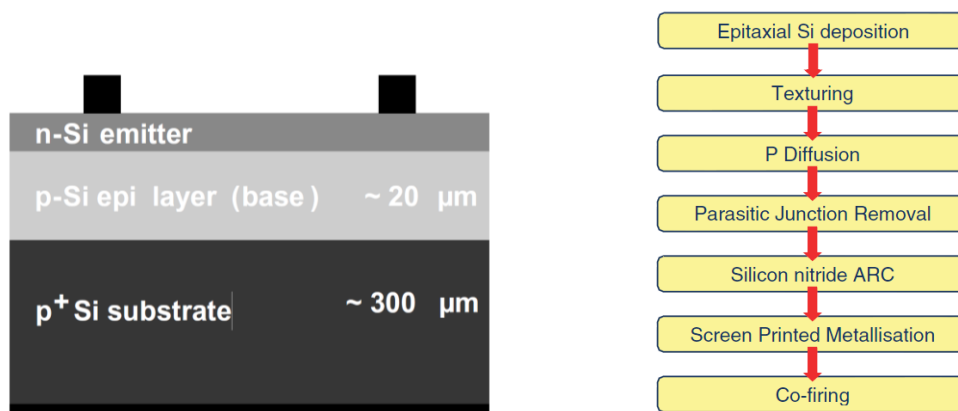


Figure I.12 : Section transversale d'une cellule solaire à base de Si en couche mince : vue de la structure (à gauche). Etapes de fabrication d'une cellule en Si cristallin (à droite) : Seule la première étape de fabrication concernant le dépôt par épithaxie est ajoutée par rapport au procédé industriel standard (d'après [BEAUCARNE06]).

Cependant cette approche est limitée aux substrats à base de Si et aux épaisseurs assez importantes car il n'y a pas de réflecteur en face arrière. De plus, il n'y a pas de barrière de diffusion des impuretés du substrat, ce qui pose le problème du niveau de pureté du substrat utilisé. Il faut donc définir le substrat approprié. Dans l'idéal, ce substrat doit présenter une qualité structurale élevée pour permettre une croissance épitaxiale avec une faible densité de défauts cristallins. Il doit avoir une faible concentration d'impuretés pour ne pas détériorer les propriétés électriques de la cellule finale et son coût doit être significativement bas afin d'avoir un procédé final bon marché.

Les substrats qui répondent à ces critères sont des wafers de Si dopés, rejets de la microélectronique qui ne peuvent pas être directement utilisés pour la fabrication de cellules solaires. Il peut également s'agir de Si monocristallin ou multicristallin provenant de la découpe des lingots (éboutages), de Si ruban, de substrat à partir de poudres frittées de Si ou encore de Si non purifié, de qualité métallurgique amélioré (UMG-Si pour Upgraded Metallurgical Grade Silicon) ou métallurgique (MG-Si pour Metallurgical Grade Silicon) (voir partie I.B.1. de ce chapitre).

Un autre défi consiste à trouver une technique de dépôt par épitaxie rentable, compatible avec la productivité actuelle. Ce critère est vrai pour tous les concepts de croissance de couches minces en Si cristallin. En ce qui concerne les dépôts par épitaxie pour l'approche « haute température », il existe trois méthodes principales développées dans la prochaine partie : l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), l'Épitaxie en Phase Vapeur (VPE ou CVD) ou l'Épitaxie en Phase Liquide (EPL). Les deux dernières méthodes sont généralement les plus courantes car elles permettent d'atteindre des vitesses de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$.

Mais, depuis le début du siècle, les chercheurs se sont tournés vers la CVD. Une vue d'ensemble des rendements atteints à partir de l'approche de croissance de Si par épitaxie sur substrat bas coût, à la fin des années 90, est exposée dans le tableau I.5. Pour démontrer le potentiel et la fiabilité des couches minces en Si cristallin, les chercheurs ont d'abord réalisé des couches épitaxiées sur Si monocristallin.

Une cellule à 19,2% de rendement a été obtenue par le Fraunhofer ISE [HEBLING97]. Cette cellule combine l'avantage d'être monocristalline et celui d'avoir un réflecteur en face arrière grâce à la technique SIMOX. Cette technique repose sur l'implantation ionique d'oxygène, suivie d'un recuit, puis d'un épaissement du Si par CVD. Elle a permis de démontrer que de hauts rendements sont atteignables. Dans le cas de cette cellule, la couche active est épaisse ($46\ \mu\text{m}$) et le procédé cellule est extrêmement optimisé : texturation par pyramides inversées, passivation faces avant et arrière au SiO_2 . Lorsque la croissance épitaxiale est effectuée par CVD sur des substrats Si multicristallin fortement dopés (rubans Si, MG-Si, P+ Si multicristallin), les rendements des cellules sont nettement plus faibles. L'étape de passivation des défauts par hydrogénation est cruciale et permet d'atteindre des rendements proches de 14% avec une couche active de $20\ \mu\text{m}$ [VERMEULEN97].

Les cellules fabriquées à partir d'une couche mince de Si déposée par EPL permettent d'obtenir des tensions V_{OC} supérieures à 660 mV [BLAKERS95], ce qui confirme la qualité électronique élevée des couches obtenues par cette méthode. Ainsi, les meilleures cellules solaires à base de couches épitaxiées par EPL ont des rendements compris entre 16 et 18%

[ZHENG96, BLAKERS95]. Le potentiel de la méthode EPL a également été confirmé avec des substrats multicristallins sur lesquelles une couche de 50 μm est déposée permettant d'obtenir un rendement de 15,4% [BALLHORN98].

Type de substrat	Technique de croissance	Epaisseur (μm)	Surface active (cm^2)	Rendement (%)	Institut	References
substrat de silicium monocristallin						
Mono (SIMOX)	CVD	46	4	19,2	Fraunhofer ISE	[HEBLING97]
P+ mono	EPL (In)	35	4	18,1	ANU	[BLAKERS95]
P+ mono	CVD	37	4	17,6	Fraunhofer ISE	[FALLER99]
P+ mono	EPL (In/Ga)	30	4	16,4	UNSW	[ZHENG96]
P+ Cz	CVD	35	96	13,9	Fraunhofer ISE	[REBER04]
P+ SILSO	CVD	20	4	13,8	IMEC	[VERMEULEN97]
substrat de silicium multicristallin, silicium ruban, silicium UMG ou MG						
P+ multi	EPL (In/Ga)	50	4	15,4	ANU	[BALLHORN98]
recrystallised Si	EPL (In)	20	1	13	Samsung	[LEE03]
UMG-Si	CVD	20	34	12,8	IMEC	[DUERINCKX05]
P+ multi	CVD	35	21	12,4	Fraunhofer ISE	[BAU03]
UMG-Si	EPL (In)	30	3	10	Konstanz U.	[PETER02]
P+ SPP ribbon	CVD	15	4	8	Fraunhofer ISE	[FALLER98]
MG-Si	EPL (CuAl)	30			NREL	[WANG96]

Tableau I.5 : Vue d'ensemble sur les rendements atteints à partir de l'approche de croissance de Si par épitaxie sur substrat bas coût.

II.C Techniques d'épitaxie et mode de croissance

Dans les paragraphes suivants les principales techniques d'épitaxie sont abordées : l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), l'épitaxie en phase vapeur (CVD) et l'épitaxie en phase liquide (EPL).

II.C.1 Les différentes techniques

II.C.1.a Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) consiste à évaporer dans une enceinte sous ultravide les atomes de Si, pour les projeter sur un substrat chauffé entre 400°C et 800°C. La vitesse est contrôlée par le flux d'atomes. Le vide très poussé de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} mbar permet d'obtenir des libres parcours moyens très grands et d'éviter toute contamination du film déposé.

Le dopage in situ est possible grâce au gallium ou l'aluminium pour le type P et l'antimoine pour le type N. Les dopants classiques tels que le phosphore et le bore ne sont pas utilisés car le contrôle de leur évaporation est difficile. Un dopage complémentaire peut être

réalisé en ajoutant un système d'implantation ionique. Des structures complexes avec différentes couches et différents dopages, ainsi que des profils très fins sont donc accessibles avec cette technique.

Les vitesses de croissances comprises entre $0,1 \mu\text{m.h}^{-1}$ et $1 \mu\text{m.h}^{-1}$ sont faibles. Industriellement, cette technique, très coûteuse, ne concerne que des dispositifs à forte valeur ajoutée. Elle est concurrente de l'épitaxie en phase vapeur par exemple dans le cas des semiconducteurs III-V.

II.C.1.b Epitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD)

Dans le cas de l'épitaxie du Si en phase vapeur, les gaz précurseurs sont le silane SiH_4 ou des composés chlorés : SiCl_4 (tétrachlorure de Si), SiHCl_3 (trichlorosilane) ou SiH_2Cl_2 (dichlorosilane). Les gaz précurseurs pour le dopage sont généralement le diborane (B_2H_6) et la phosphine (PH_3) pour l'introduction respective de bore et de phosphore. Il s'agit de fournir suffisamment d'énergie pour décomposer le gaz au-dessus du substrat et ainsi provoquer le dépôt et l'arrangement des atomes. On distingue plusieurs types de réacteur suivant la méthode d'excitation énergétique mais aussi suivant la pression de travail. Ainsi on peut appeler APCVD (pour Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition), un réacteur dans lequel la croissance a lieu à pression atmosphérique. Les vitesses de dépôt sont plus élevées que dans un réacteur travaillant à basse pression dit LPCVD (pour Low Pressure CVD). Dans ces types de réacteurs la méthode de chauffage est principalement l'induction magnétique ou la dissipation par effet joule à travers des résistances. Un apport complémentaire d'énergie par plasma est possible, on parle alors de réacteur PECVD (pour Plasma Enhancement CVD). Ce type de machine permet de travailler à plus basse température. On citera également la méthode RTCVD (pour Rapid Thermal CVD) où le chauffage est assuré par des lampes halogènes.

La CVD est une technologie mûre et bénéficie d'une longue durée d'expertise dans le domaine de la microélectronique. Cette technique de dépôt est très répandue dans l'industrie et il existe de nombreuses études pour des applications PV. Les vitesses de croissance peuvent être élevées, quelques microns par minute pour des températures très hautes ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$) suivant le gaz précurseur utilisé [LEMITI09]. Les dépôts sont reproductibles et homogènes tant au niveau de l'épaisseur que sur le contrôle du dopage. L'uniformité de l'épaisseur et du dopage sont de l'ordre de quelques % sur des surfaces supérieures à 200 mm^2 . En réalité, les spécifications pour le domaine de la microélectronique, en termes d'homogénéité, sont beaucoup plus sévères que pour le PV, où une uniformité de 10% est probablement suffisante.

Cependant l'épitaxie en phase vapeur présente un certain nombre d'inconvénients. Le choix du précurseur oriente inévitablement la technique d'épitaxie. Il conditionne également la température de travail. Ainsi le silane, inflammable à l'air, requiert des précautions particulières et impose des équipements à basse pression. Le trichlorosilane, liquide à pression atmosphérique, pose des contraintes vis-à-vis de la corrosion et de la condensation des vapeurs dans les canalisations. La température d'épitaxie dans ce cas est proche de 1150°C .

Mais l'inconvénient principal concerne le rendement du procédé. Il est défini comme le rapport entre le nombre de moles de Si dans la couche épitaxiée et le nombre de moles de

Si introduit dans le réacteur. Ce rendement de conversion chimique est très faible, typiquement de 13% [GRAU13].

II.C.1.c Epitaxie en phase liquide (EPL)

L'épitaxie en phase liquide est une technique qui repose sur le contrôle de l'équilibre thermodynamique de la phase liquide-solide basée sur la solubilité d'un soluté (dans notre cas, le Si) dans un solvant métallique (étain, indium, cuivre, aluminium, gallium,...).

Son principe repose sur le fait que la solubilité d'un soluté dilué dans un solvant est une fonction croissante de la température ce qui permet de réaliser la croissance de ce même composant en dessous de sa température de fusion.

La force motrice de cristallisation est définie par la capacité à sursaturer le soluté dans le solvant métallique conduisant à sa précipitation et à sa cristallisation sur le substrat de croissance. La solidification du Si peut donc être contrôlée par le refroidissement du solvant saturé en Si.

Le principe de fonctionnement et les paramètres de contrôle de cette technique de dépôt sont détaillés dans la troisième partie de ce chapitre.

L'EPL est la technique concurrente de la CVD concernant l'épitaxie du Si. De nombreux chercheurs se sont tournés vers cette voie pour la production de cellules solaires pendant plusieurs années. En effet, en plus de sa simplicité, cette technique présente de nombreux avantages, qui font de cette technique un bon choix:

- Le taux de croissance est élevé pour des températures inférieures à 1000°C : des vitesses de croissance d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ peuvent être atteintes entre 700 et 900°C ce qui peut être 10 à 100 fois plus rapide que l'épitaxie par jet moléculaire ou l'épitaxie en phase vapeur dans cette gamme de température.
- La ségrégation d'impuretés (rejet dans la phase liquide) permet d'éviter l'accumulation d'impuretés électriquement actives dans la couche épitaxiée et permet de contrôler le dopage des couches lorsqu'un élément dopant est ajouté dans le bain.
- Les conditions de croissance proches de l'équilibre thermodynamique avec une faible sursaturation comparée aux autres méthodes d'épitaxie et le coefficient de diffusion élevé du Si dans le bain métallique permettent d'obtenir des couches de meilleure qualité structurale avec une densité de défauts d'un ordre de grandeur plus faible que le substrat [D'ASARO69]. Wagner et al. ont démontré que les couches minces polycristallines déposées par EPL présentaient une meilleure durée de vie des porteurs minoritaires et une plus grande longueur de diffusion que les couches minces déposées par CVD. Ils associent cela au fait que la densité des dislocations et le taux de recombinaison au niveau des joints de grains sont plus faibles pour les couches épitaxiées par EPL [WAGNER97]. Cependant ces résultats sont à contraster avec les résultats de Fave et al. qui montrent que les caractéristiques électriques sont similaires pour des couches déposées sur substrat poreux par EPL ou par CVD [FAVE04].
- Cette technique est la plus adaptée pour l'épitaxie latérale ELO et pour produire des cristaux facettés (texturation).

Néanmoins, l'EPL a été écartée ces dernières années au profit d'autres technologies d'épitaxie. En effet, le caractère de croissance proche de l'équilibre et de faible sursaturation peut devenir très contraignant : la germination sur un substrat non Si ou sur les défauts d'un substrat de Si est très difficile, ce qui conduit à des couches hétérogènes, voire discontinues. D'autre part, lorsque la croissance est réalisée sur un ruban de Si multicristallin [WAGNER95] ou sur substrat de Si obtenu à partir de poudres frittées de Si [WEBER95], l'épaisseur de la couche épitaxiée est souvent plus faible au niveau des joints de grains que dans la région intragrain car la plus haute énergie associée à ce type de défaut « empêche » ou « retarde » la croissance à proximité de celui-ci, comme illustré sur la figure I.14. Dans les régions où la couche épitaxiée est beaucoup plus mince, l'émetteur N^+ peut être en contact avec le substrat et conduire à un court-circuit diminuant de ce fait le facteur de forme de la cellule. L'augmentation de la vitesse de refroidissement offre une certaine amélioration comme le démontrent Steiner et al. ou Weber et al. [STEINER95, WEBER95], cependant si la vitesse de refroidissement est trop importante, la croissance est plus facettée et la morphologie de surface est très rugueuse. Ceci est dû à une anisotropie de la croissance suivant l'orientation cristalline des grains.

Un autre inconvénient de l'EPL est qu'il faut pouvoir assurer une vitesse de croissance constante, une température et un gradient de température homogène sur toute la surface du substrat pendant la phase de refroidissement [CAPPER07].

Afin de mieux comprendre la morphologie et l'aspect de surface des couches épitaxiées sur substrat multicristallin, les modes de croissance sont discutés dans le paragraphe suivant en fonction de la méthode de croissance et donc de la force motrice de la cristallisation qui dépend de la sursaturation et de la température du procédé.

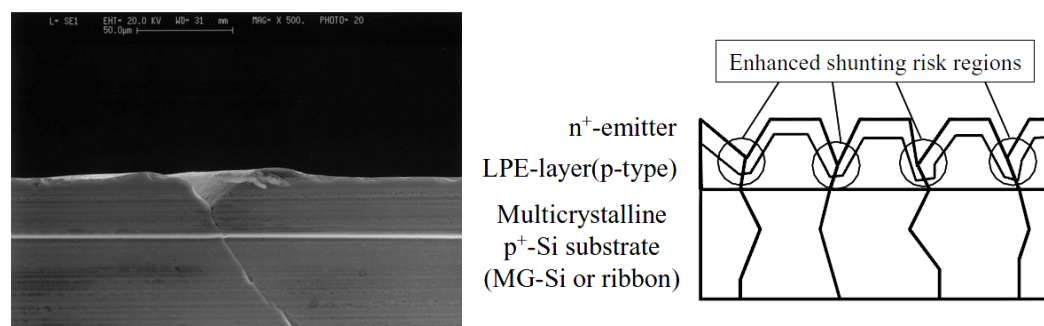


Figure I.14: Couche mince de Si par EPL avec un bain In/Ga sur substrat multicristallin : observation de la section transversale de la couche et du substrat au MEB au niveau d'un joint de grains (à gauche, d'après [BALLHORN98]), et schéma de la morphologie typique d'une couche de Si par EPL sur un substrat multicristallin avec une illustration du problème de croissance au niveau des joints de grains (à droite, d'après [POORTMANS06]).

II.C.2 Mode de croissance épitaxiale et sursaturation

La morphologie et l'aspect de surface des couches épitaxiées sont déterminés par le mode de croissance, les mécanismes de germination en surface et la propagation des marches de croissance. En plus des trois modes de croissances bien connus (Frank-Van der Merwe (FVM), Stranski-Krastanov (SK), Volmer-Weber (VW) et décrits par Bauer [BAUSER94], il existe cinq autres modes de croissance épitaxiale : « columnar growth », « step flow », « step bunching », « screw island growth » et « growth on kinked surfaces » (Figure I.15), [CAPPER07]). Les principaux modes de croissance rencontrés en EPL et en CVD sont détaillés ci-après.

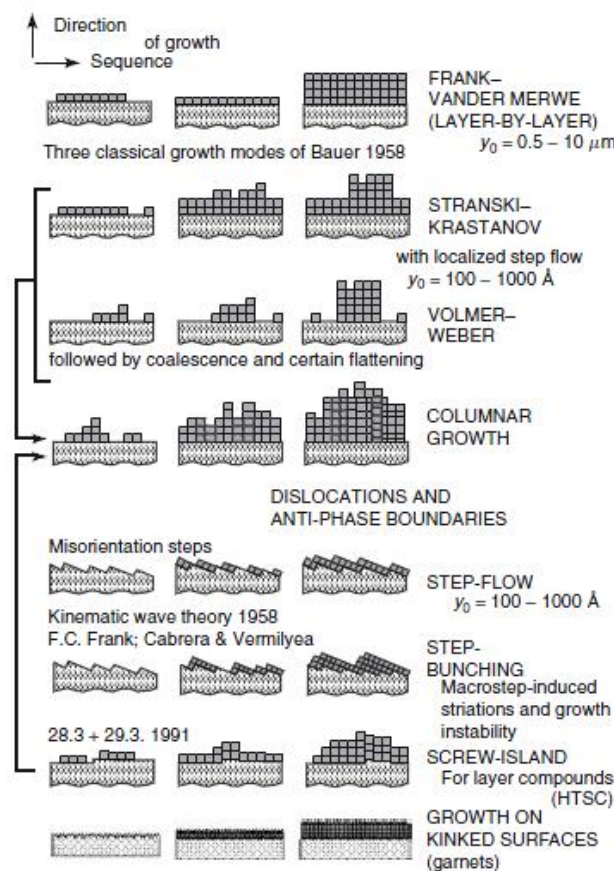


Figure I.15 : Les différents modes de croissance épitaxiale [CAPPER07].

Le mode de croissance FVM, consiste en la formation de marches monoatomiques qui se propagent sur l'ensemble du cristal sur des distances macroscopiques ($> 1 \mu\text{m}$). Ce mode n'est observé qu'en EPL.

Le mode de croissance VW est plutôt typique de la CVD où la sursaturation est élevée ce qui conduit à la formation de plusieurs germes de croissance en surface du substrat. Mais il se rencontre en EPL lorsque la surface du substrat n'est pas bien désoxydée. Ce mode de croissance consiste donc en la formation d'îlots de croissance (3D) qui ensuite s'élargissent par croissance de marches et finissent par coalescer pour former un film compact.

Le mode de croissance SK peut être considéré comme intermédiaire entre les modes FVM et VM. Il consiste en une combinaison de quelques monocouches cristallines qui recouvrent l'ensemble du substrat, puis d'une croissance d'îlots qui éventuellement coalescent pour former une couche compacte.

En EPL, un autre mode de croissance peut se rencontrer : le « step bunching ». Il s'observe généralement lorsque la sursaturation est élevée et que de nombreuses marches de croissance se déplacent à la surface du substrat. Par fluctuations, les marches du dessus rattrapent les marches du dessous puis se déplacent ensemble ce qui génère des marches de croissance macroscopiques. Ce type de marche, appelé aussi « terrace », est à l'origine de l'incorporation d'impuretés et de dopants au front des marches, ce qui forme des stries dans la couche épitaxiée.

D'autre part, le mode de croissance est largement prédéterminé par la force motrice de cristallisation et donc du procédé de cristallisation et de la méthode de sursaturation comme le montre la figure I.16. D'après cette figure, en EPL, la sursaturation est plus élevée qu'en CVD et le rayon critique de germination est plus élevé. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante.

La croissance à partir d'une phase liquide ou gazeuse est gouvernée par la force motrice $\Delta\mu$ qui correspond à la différence entre le potentiel chimique de la phase solide et de la phase liquide en EPL et entre le potentiel chimique de la phase solide et la phase gazeuse en CVD. Indépendamment de la méthode de croissance, la force motrice de cristallisation dépend de la température T et de la sursaturation S suivant :

$$\Delta\mu = k_B T \ln S \quad (\text{I.7})$$

En EPL, la sursaturation correspond au rapport entre la concentration du soluté dans la phase liquide et la concentration à l'équilibre à la température de saturation. En CVD, la sursaturation correspond au rapport entre la pression partielle du gaz précurseur dans le gaz sur sa pression partielle à l'équilibre. Or la force motrice détermine le rayon critique de germination :

$$rs^* = 2\gamma \Omega / \Delta\mu \quad (\text{I.8})$$

Avec γ l'énergie surfacique de l'interface solide-liquide pour l'EPL et de l'interface solide-vapeur pour la CVD, et Ω le volume atomique de l'atome cristallisé.

D'après Kühnle et al., la sursaturation relative obtenue à 900°C, avec un bain In et une vitesse de croissance de 6 $\mu\text{m/h}$ en EPL, est comprise entre 0 et 14% alors qu'en CVD, avec un gaz précurseur SiHCl_3 et une vitesse de 30 $\mu\text{m/h}$, la sursaturation relative est d'au moins 300% [KUHNLE96]. Il en résulte, dans leur travaux, que le rayon critique de germination est 25 fois plus grand en EPL qu'en CVD ce qui conduit à une croissance préférentielle des grains les plus stables et une couche hétérogène dans le cas d'une croissance Si par EPL.

Il faut donc trouver une technique de croissance alternative permettant une forte sursaturation, tout en préservant la qualité structurale excellente atteinte en EPL.

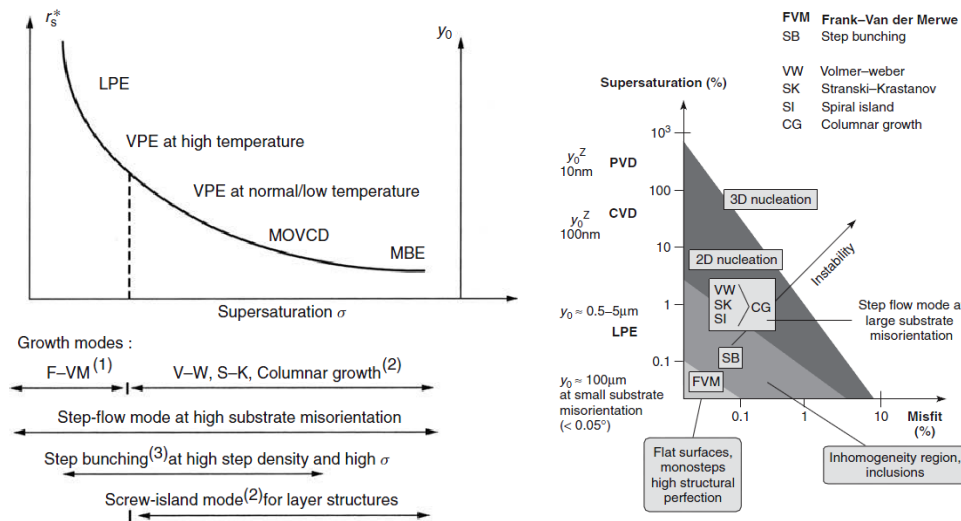


Figure I.16 : rayon critique du germe r_s^* et distance inter-marche y_0 en fonction de la sursaturation et de la technique de croissance, associée aux différents modes de croissance (à gauche). Modes de croissances associés à la méthode de sursaturation et à l'écart de maille entre la couche épitaxiée et le substrat (à droite) [CAPPER07].

II.D Conclusion : vers une technique d'EPL alternative

La filière des couches minces en Si cristallin se présente comme une solution alternative au procédé de mise en forme conventionnel des plaquettes de la filière Si « classique » pour réduire la consommation en Si à condition de développer des structures visant à optimiser le confinement électrique et optique dans la couche active.

Un autre obstacle au développement des couches minces est la nécessité de trouver le substrat adéquat. Ce substrat doit supporter les hautes températures des étapes de fabrication comme l'épitaxie et avoir un coefficient d'expansion proche du Si afin d'éviter les contraintes dans le matériau. Il doit, de plus, conduire l'électricité et ne pas contaminer la cellule en impuretés. Et par-dessus tout, il doit être peu coûteux. Ainsi parmi le grand nombre de technologies couches minces en Si cristallin, l'approche retenue dans le cadre de cette thèse est la croissance de couches minces Si sur substrat Si « bas coût » qui présente en plus l'avantage de s'adapter facilement au procédé de fabrication des cellules actuelles. Les substrats qui conviennent sont les substrats Si de qualité métallurgique (Si-UMG), le substrat Si ruban ou encore les substrats à partir de poudre frittés. En effet le CEA/LITEN s'intéresse depuis quelques temps aux procédés de type métallurgique des poudres, dans la lignée des travaux menés par la société S'tile [STRABONI04].

Plusieurs techniques d'épitaxie sont possibles pour réaliser la couche active de Si à hautes températures. Les techniques d'épitaxie en phase vapeur (CVD) permettent d'obtenir des rendements de conversion énergétique intéressants sur substrat multicristallin, mais la quantité de Si déposée sur le substrat ne représente qu'une faible part de la quantité totale utilisée (13%), ce qui est très pénalisant pour des questions de coût de procédé.

Ensuite, la technique d'épitaxie en phase liquide permet d'assurer un rendement de matière excellent et la qualité des couches obtenues par cette méthode est au moins égale à celles

obtenues en CVD. Cependant, en EPL, la sursaturation induite par le refroidissement du bain est faible, et le procédé est sensible à l'orientation cristalline du substrat et aux fluctuations de température, ce qui conduit à une croissance de couches minces hétérogènes et non uniformes sur de larges surfaces sur substrat multicristallin (croissance facettée). A priori, l'EPL n'est donc pas la méthode d'épitaxie adéquate pour l'application PV visée.

Cependant d'autres méthodes ont été mises au point pour induire la sursaturation de la phase liquide en EPL et sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

III Procédés de couches minces par épitaxie en phase liquide

Dans les paragraphes suivants, le principe de fonctionnement et l'aspect cinétique de l'EPL par refroidissement du bain est présenté avant d'aborder différentes variantes du procédé reposant sur d'autres méthodes de sursaturation du bain et la possibilité de travailler dans des conditions stationnaires. L'Épitaxie en Phase Liquide par Evaporation du Solvant (EPLES) est donc exposée. Le principe de fonctionnement du procédé est décrit et les paramètres expérimentaux cinétiques variables qui peuvent être contrôlés sont identifiés. Enfin, les objectifs de la thèse sont définis autour des paramètres physiques qui influent sur la cinétique d'évaporation, la cinétique de croissance, l'homogénéité du dépôt, les propriétés structurales et électriques des couches épitaxiées.

III.A Principe de base

Le principe de la croissance épitaxiale peut être décrit à partir d'un diagramme de phase binaire qui caractérise de nombreux systèmes Si-métal (Figure I.17). L est un domaine de la phase liquide formée par une solution des deux composants A et B . α est une phase solide du composé A contenant du composant B . De la même façon, la région β est une phase solide du composant B contenant A . Le solidus (s) et le liquidus (l) indiquent la dépendance vis-à-vis de la température, de la solubilité des composants dans les phases solide et liquide, respectivement. Par exemple, le solidus s_B détermine la solubilité maximale de l'élément A dans l'élément B cristallisé (β) et le liquidus l_B indique la concentration maximale de B dans la solution AB en fonction de la température.

La température minimale de la courbe du liquidus est celle du point eutectique E , avec une composition X_e . C'est la température la plus basse où le mélange des composés A et B sera fondu. Ce point représente donc la limite de température basse de la croissance par épitaxie. Pour la plupart des alliages Si-métal, ce point eutectique est très proche du point de fusion du métal (Sn, In,...). L'alliage Si-Al est une exception où l'eutectique se produit pour $X_{Si} = 0,12$ et 82°C en dessous du point de fusion de l'Al (660°C).

Le liquidus ou plus exactement la pente du liquidus détermine la plage de température utilisable pour la croissance ainsi que la dynamique de croissance.

A partir du diagramme de phase du système binaire $A-B$, il est facile d'expliquer globalement cette technique de croissance. Prenons l'exemple de l'épitaxie d'un élément B (Si) en utilisant A comme solvant (métal). Porté à une température T_0 , ce solvant peut se

saturer en élément Si à une composition X_{0l} , fraction molaire de Si dans le liquide. Pour ce couple de température et de composition, le bain (solvant) est en équilibre avec le Si solide. Ce bain ne peut donc ni dissoudre ni précipiter le Si . Un abaissement de la température sera à l'origine du déséquilibre du système (sursaturation) qui va évoluer pour atteindre un nouvel état d'équilibre en rejetant l'excédent de l'élément Si . La phase β commencera à se solidifier, avec une composition X_{0s} à la température T_0 et une composition X_{1s} à la température T_1 . Il suffit de mettre le bain en contact avec un substrat formé de Si pur pour faire précipiter l'élément excédentaire en question.

Remarques : Dans des conditions d'équilibre, l'élément B cristallisé (β) va contenir une concentration de métal donnée par la courbe de solidus s_B . Le composant métallique peut être dissous dans la matrice de Si soit en position interstitielle ou substitutionnelle. La courbe de solidus donne ainsi le degré d'incorporation du métal utilisé comme solvant à une température de croissance donnée. L'analyse de solubilité des métaux dans le Si est effectuée par Tang et al. [TANG09] (Voir Annexe B).

Le rapport des compositions $(1-X_{0s})/(1-X_{0l})$ et $(1-X_{1s})/(1-X_{1l})$ définit le coefficient de ségrégation du composé A, noté k , aux températures T_0 et T_1 respectivement.

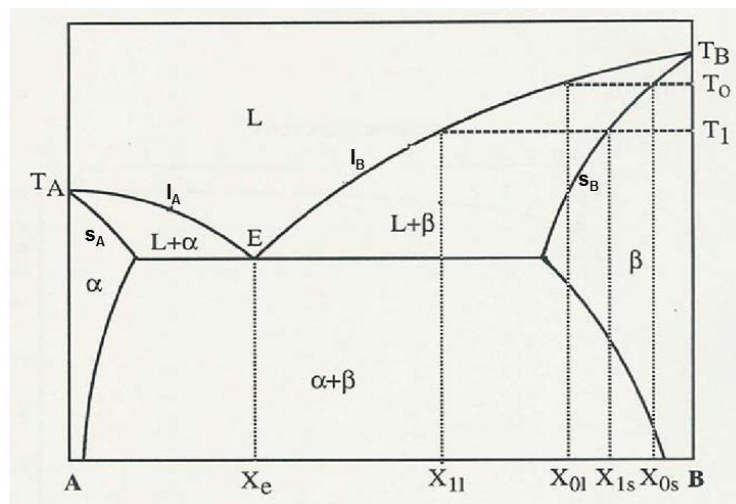


Figure I.17 : Diagramme de phase binaire d'un alliage A-B.

III.B Aspect cinétique

III.B.1 Les méthodes de croissance en EPL

Plusieurs méthodes de croissances ont été développées (Figure I.18) pour conduire la sursaturation dans la solution de croissance [MOON74]:

- « Equilibrium cooling » ou « ramp cooling » : la solution de croissance composée de solvant métallique et de Si est portée à la température du palier de croissance jusqu'à ce que le bain métallique soit saturé en Si (phase de saturation). Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, le substrat de croissance est mis en contact avec le bain métallique. Le bain est alors mis en régime de sursaturation en refroidissant le bain

pendant une durée t . C'est une croissance par refroidissement linéaire ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) à partir de l'équilibre.

- « Step-cooling growth » : suite à la phase de saturation du bain, la solution est maintenue à une température ΔT en dessous de la température du palier de croissance en contact avec le substrat pendant une durée t . C'est une croissance isotherme avec une sursaturation initiale.
- « Supercooling growth » : cette méthode de croissance est une combinaison des deux méthodes présentées au-dessus. Suite à la phase de saturation du bain, sa température est abaissée de ΔT en dessous de la température du liquidus ; le substrat de croissance et le bain sont alors mis en contact et l'ensemble est refroidi à une vitesse constante pendant une durée t . Ce procédé permet d'améliorer la germination initiale due à la sursaturation initiale (cette méthode peut s'avérer utile en cas de désaccord de paramètre de maille du substrat et de la couche).

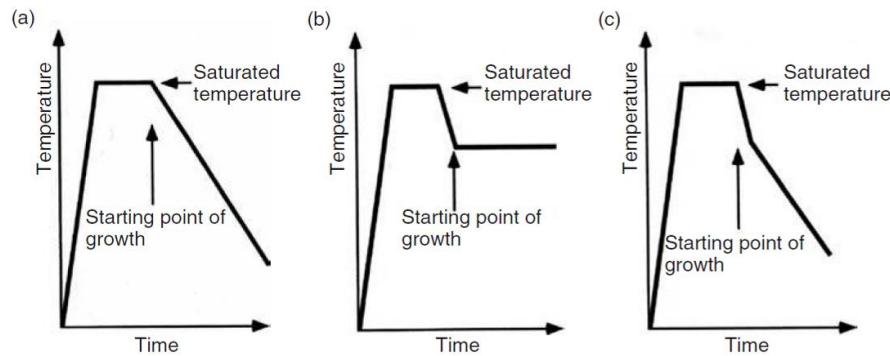


Figure I.18 : Méthodes de croissance d'EPL par refroidissement du bain : (a) ramp cooling ; (b) step-cooling (c) super cooling.

III.B.2 Equations de diffusion utilisées pour décrire la croissance par EPL :

Comme indiqué précédemment, la croissance épitaxiale est réalisée en quasi-équilibre. Dans un état de saturation donné, le diagramme de phase précise la fraction maximale du solide précipitable. Mais dans la pratique, la cinétique de croissance d'une couche à partir d'une solution est contrôlée par les mécanismes suivants :

- 1) Transport en volume des atomes par diffusion, convection dans le liquide,
- 2) Adsorption à la surface du cristal,
- 3) Diffusion en surface vers une marche,
- 4) Liaison à une marche,
- 5) Diffusion le long de la marche,
- 6) Fixation dans le cristal sur un site de la marche.

Le mécanisme (1) représente le processus de transport de masse, alors que les mécanismes (2 à 6) représentent le processus de cinétique de surface. La cinétique de croissance apparaît comme la mise en série des cinétiques de ces différents processus. Selon les conditions

expérimentales, l'un des deux mécanismes peut être limitant et la cinétique de croissance ne dépendra que de lui seul [BALIGA86].

Généralement, on considère que la croissance EPL est contrôlée par la diffusion des espèces dans la solution, bien que la cinétique de surface joue un rôle dans certains cas (se reporter au paragraphe III.D.2.d. de ce chapitre). Pendant la croissance, le flux d'espèces à l'interface substrat-solvant est engendré par la perturbation de l'équilibre suite à un cycle de refroidissement. La figure suivante résume les conditions de croissance en EPL en représentant la concentration dans la solution en fonction de la distance depuis l'interface solide-liquide.

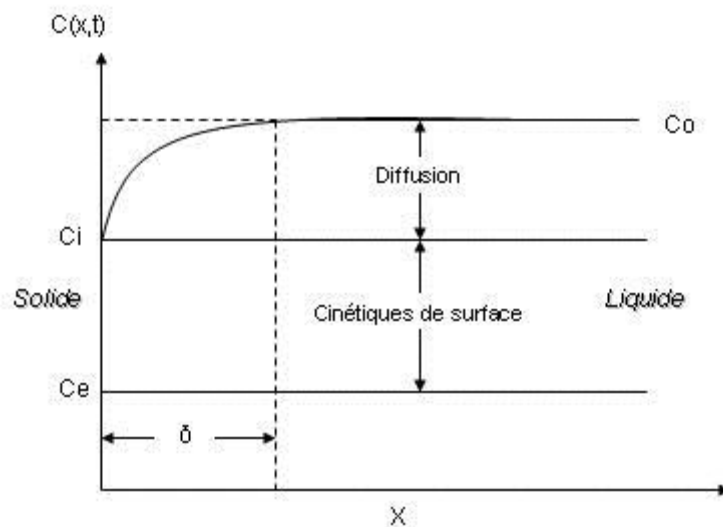


Figure I.19 : Gradients de concentration dans la solution en fonction de la distance depuis l'interface solide-liquide (d'après [MOON74]).

Le comportement des procédés EPL peut être très bien décrit en supposant que les cinétiques de surface sont très rapides. Ainsi $C_e = C_i$, seule la cinétique de croissance limitée par le transport de masse par diffusion est abordée.

Dans le cas de la croissance par EPL, un certain nombre d'hypothèses peuvent être faites pour déterminer l'épaisseur de la couche résultante de l'épitaxie liquide [FAVE09] :

- La quantité de chaleur dissipée à l'interface par la cristallisation est faible. Les conductivités thermiques du bain et du substrat sont élevées [WHITE72]. Ces arguments conduisent à négliger le gradient de température pouvant apparaître dans le système bain-substrat au cours de la croissance. Ainsi l'idée de considérer le système comme isotherme est une approximation raisonnable.
- La diffusion d'un élément dans la phase solide est généralement beaucoup plus lente que la diffusion de ce même élément dans la phase liquide. On néglige le flux de soluté diffusant de l'interface vers l'intérieur du solide.

Dans ces conditions, l'équation générale, à une dimension, de croissance en solution limitée par le transport de masse par diffusion peut être écrite de la façon suivante, dans un repère lié à l'interface de croissance :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{I.9})$$

Avec $C = C(x, t)$ la concentration du soluté (Si) fonction du temps de croissance et initialement homogène, $D = D(T)$ le coefficient de diffusion du Si dans le solvant liquide, et $V = V(t)$ la vitesse de croissance.

L'équation (I.9) n'est valide que si l'on considère l'interface plane. Les vitesses de croissance sont faibles en EPL et la couche résultante de la croissance est fine par rapport au volume de solution liquide (solution semi-infinie). Ainsi, il est raisonnable de considérer l'interface stationnaire. L'équation (I.9) devient :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{I.10})$$

D'autre part, dans les conditions normales de croissance par épitaxie liquide, la vitesse à laquelle le solvant est rejeté à l'interface déterminera la vitesse de croissance [SMALL69]:

$$D \left(\frac{-\partial C}{\partial x} \right) = -VkC(0, t) + VC(0, t) \quad (\text{I.11})$$

Où k est le coefficient de ségrégation (défini au paragraphe III.A):

$$D \left(\frac{-\partial C}{\partial x} \right) = VC(0, t)(1 - k) \quad (\text{I.12})$$

Si $k \ll 1$, on peut donc écrire :

$$V = \frac{D}{C(0, t)} \left(\frac{-\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{I.13})$$

Et l'épaisseur obtenue par épitaxie liquide pendant un temps t est donnée par :

$$\delta e = \int_0^t V dt. \quad (\text{I.14})$$

Les équations précédentes conduisent à des relations mathématiques simples entre l'épaisseur déposée et le temps de croissance. Cependant, la relation donnant δe dépend des conditions aux limites et donc du programme de refroidissement utilisé en EPL.

Dans le cas de la méthode « **equilibrium cooling** », les conditions aux limites sont :

$$1. \text{ Pour } t = 0 ; C = C_0 \text{ pour toutes valeurs de } x, \quad (\text{I.15})$$

$$2. \text{ Pour } x \rightarrow \infty ; C = C_0 \text{ pour toutes valeurs de } t, \quad (\text{I.16})$$

3. La température du système diminue linéairement avec le temps, à une vitesse de refroidissement, notée a , telle que :

$$T(t) = T_0 - at \quad (\text{I.17})$$

Sur un petit intervalle de refroidissement, la composition du liquidus est une fonction linéaire de la croissance et on peut écrire qu'à l'interface :

$$T_e = T_0 - m\Delta C \quad (\text{I.18})$$

Avec m la pente de liquidus et ΔC la variation de concentration à l'interface.

$$\text{Ainsi } \Delta C = \frac{a}{m}t \text{ ou } C(0,t) = C_0 - \frac{a}{m}t \quad (\text{I.19})$$

La solution de l'équation différentielle (I.10) avec les conditions aux limites (I.15), (I.16), et (I.17) est reportée par M. B. Small et J. F. Barnes [SMALL69, HSIEH74]:

$$C(x,t) = C_0 + \frac{at}{m} 4i^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right) \quad (\text{I.20})$$

$$\text{Et : } \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{-2a}{m} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad (\text{I.21})$$

On déduit, à partir de l'équation (I.13), (I.14), et (I.21), l'épaisseur de la couche:

$$\delta e = \frac{4}{3} \frac{a}{mC_0} \sqrt{\left(\frac{D}{\pi}\right)} \cdot t^{3/2}. \quad (\text{I.22})$$

L'épaisseur est donc proportionnelle à la vitesse de refroidissement et inversement proportionnelle à la pente du liquidus. L'épaisseur sera d'autant plus grande que la variation de solubilité du Si avec la rampe de température est élevée. De plus, l'épaisseur est proportionnelle à $t^{3/2}$, la vitesse est donc proportionnelle à $t^{1/2}$, d'après l'équation I.14.

III.C Différentes méthodes de croissance en EPL

L'EPL n'est pas retenue lorsque l'application requière des couches de larges surfaces uniformes, homogènes avec une surface et/ou interface lisse et abrupte (voir partie II.C. de ce chapitre). Cependant, certaines des caractéristiques limitant l'EPL peuvent encore être contournées en développant des méthodes de croissances alternatives stationnaire et/ou isotherme (Figure I.20) : soit en travaillant sur la thermochimie du bain ou en trouvant de nouvelles méthodes pour induire la sursaturation du Si et donc la croissance de celui-ci sur le substrat.

Dans les paragraphes suivants, le principe de fonctionnement de quelques une de ces méthodes est donné, dont la méthode d'Epitaxie en Phase Liquide par Evaporation du Solvant qui est étudiée dans le cadre de cette thèse.

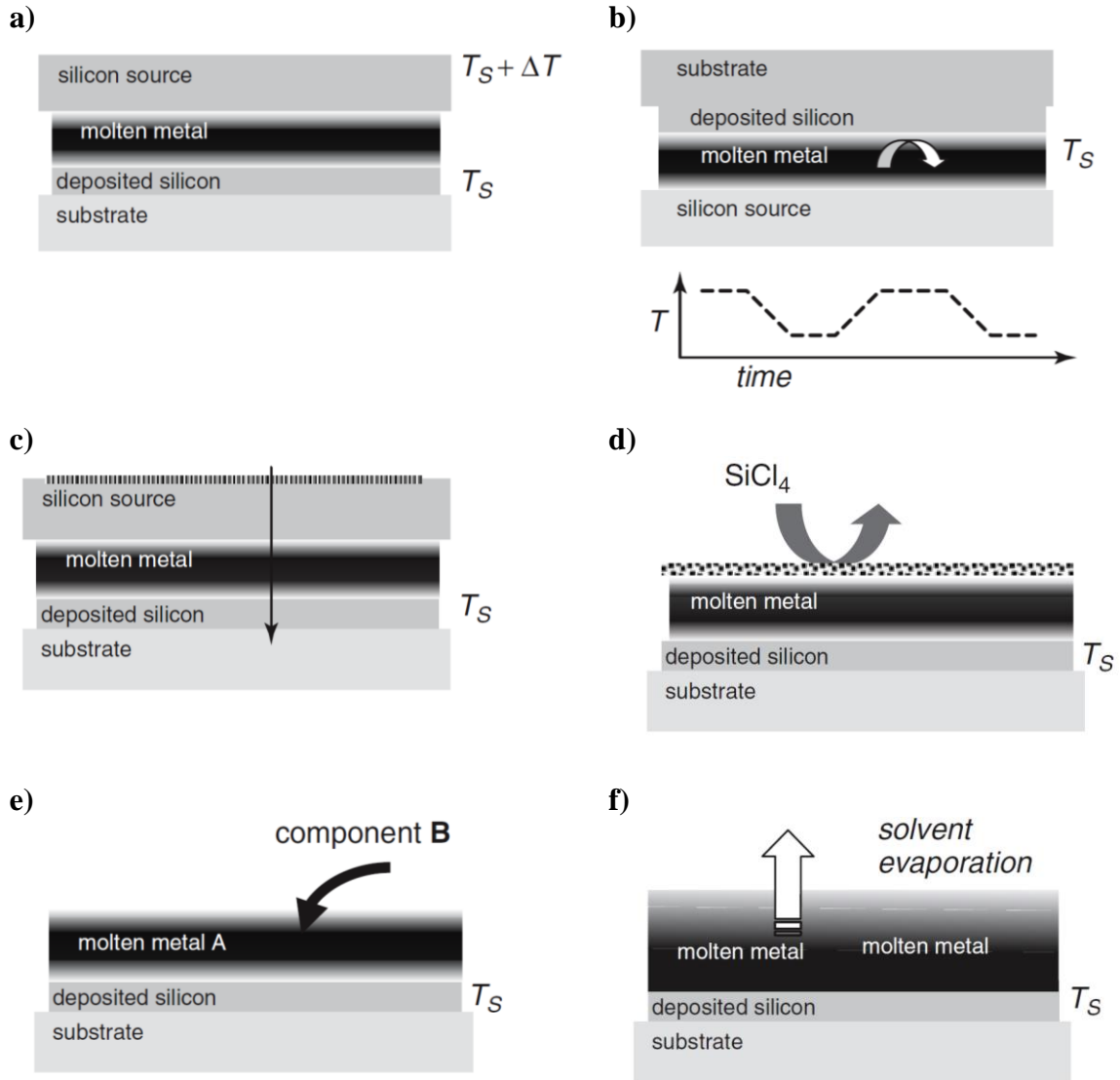


Figure I.20: Mode de croissance de silicium en EPL :a) par gradient de température dans la solution liquide, b) par cycle de température (technique yoyo), c) par courant induit, d) par saturation de la phase gazeuse, e) par addition d'un composant dans la phase liquide, f) par évaporation du solvant.

III.C.1 EPL par gradient de température dans le bain

Cette technique de croissance est basée sur le contrôle d'un gradient de température entre un substrat de Si source et le substrat de Si sur lequel le dépôt est réalisé (Figure I.20 a)). Le substrat source est maintenu à une température plus élevée que le substrat de croissance. Les deux substrats sont séparés d'une distance L et on considère deux couches limites d'épaisseur équivalente à proximité des deux interfaces, notées δ . Ainsi on crée un gradient de concentration de Si et donc un transport de matière entre les deux substrats. En supposant que la concentration du Si aux interfaces liquide-solide du système est à l'équilibre (avec la source de Si à la température $T_S + \Delta T$ et le substrat de croissance à la température T_S), on peut déterminer une densité de flux J_{Si} tel que :

$$J_{Si} = \frac{D_{Si}^L}{2\delta} [C_{Si}^L(T_S + \Delta T) - C_{Si}^L(T_S)] \quad (I.23a)$$

$$\approx \frac{D_{Si}^L}{2\delta} \rho_M^L \frac{M_{Si}}{M_M} [X_{Si}(T_S + \Delta T) - X_{Si}(T_S)] \quad (I.23b)$$

$$\approx \frac{D_{Si}^L}{m} \rho_M^L \frac{M_{Si}}{M_M} \frac{\Delta T}{2\delta} \quad (I.23c)$$

Où m est la pente du liquidus, et ρ_M^L est la densité du bain liquide. De plus :

$$V [C_{Si}^S - C_{Si}^L(T_S)] = J_{Si} \quad (I.24)$$

Où V est la vitesse de croissance et C_{Si}^S est la concentration de Si dans la phase solide.

Ainsi, la vitesse de croissance est proportionnelle à la différence de température imposée, et inversement proportionnelle à la pente du liquidus m et aux épaisseurs des couches limites δ . En principe, une vitesse de croissance constante peut être maintenue aussi longtemps que la source de Si est présente. Mais il faut pouvoir imposer une différence de température et des épaisseurs de couches limites constantes sur de grandes surfaces.

L'EPL par gradient de température a été déjà largement étudiée. L'analyse et la modélisation des mécanismes de croissance épitaxiale du Si par gradient de température ont été détaillées par plusieurs auteurs (voir [MEINDERS74, NEVSKY91]) et plusieurs travaux expérimentaux ont été réalisés avec différents solvants. Thomas et al, reportent, par exemple, l'épitaxie du Si par gradient de température (10 K.cm^{-1}) sur un substrat polycristallin à partir d'un bain In/Ga à 980°C [THOMAS97]. Il obtient des couches épitaxiées de $30 \text{ }\mu\text{m}$ et une durée de vie des porteurs minoritaires de $5\text{-}10 \text{ }\mu\text{s}$, avec une vitesse de croissance de $0,3 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$.

III.C.2 EPL par cycle de température (technique yoyo)

Comme indiqué sur la figure I.20 b), cette technique est basée sur un cycle de montée et de descente en température du bain liquide. Le cycle de température provoque une variation de la densité du bain liquide et induit la convection libre du bain qui entraîne le transport de Si depuis la source de Si (en bas) vers le substrat de Si (en haut). Ainsi, un dépôt cyclique de Si peut être réalisé sur le substrat. Ce procédé d'EPL employant un cycle de température périodique pour induire un dépôt de Si, entraîné par la convection dans une configuration en sandwich substrat-bain-source est connu sous le terme de technique yoyo [SUGEGAWA88]. L'analyse des mouvements de convection dans le bain et de la cinétique de croissance de Si a été rapportée par Kimura [KIMURA94].

III.C.3EPL par courant induit (ou EPLEE pour EPL par électroépitaxie)

L'application d'un courant dans un bain liquide peut être utilisée pour induire et contrôler la croissance épitaxiale du Si. Cette méthode porte le nom d'EPL par électroépitaxie ou d'EPL par courant induit et ne doit pas être confondue avec les méthodes de dépôts électrolytiques.

Le principe de cette technique peut être décrit à partir de la figure I.20 c) : un courant continu avec une polarité appropriée peut induire par effet Peltier un refroidissement du bain localisé à l'interface substrat-liquide, et un réchauffement du bain localisé à l'interface source-liquide, permettant ainsi de créer un gradient de température. Le gradient de température qui en résulte crée un gradient de concentration qui entraîne le transport du Si de la source vers le substrat. Le gradient de température peut être également amplifié ou atténué dû au chauffage par effet Joule du substrat et de la source. La croissance du Si peut également être due à l'électromigration du Si de la source vers le substrat. Un exemple de croissance épitaxiale du Si par EPLEE est reporté par Mauk et al., mais les mécanismes de croissance ne sont pas détaillés [MAUK01].

III.C.4EPL par saturation de la phase gazeuse ou croissance VLS

Le Si peut être déposé à partir d'un bain métallique saturé en Si par une réaction CVD (précurseurs SiI_2 ou SiCl_4) à l'interface liquide-gaz (Figure I.20 d)). Ce procédé a été appelé mode de croissance par VLS (pour Vapeur-Liquide-Solide) pour souligner le rôle de l'apport en Si par la phase gazeuse.

De nombreux travaux ont été réalisés pour la croissance de Si par VLS à partir de différents films liquides (or, cuivre, étain, indium) combiné à une pyrolyse du silane [CAPPER07]. En général, le procédé VLS rencontre des difficultés pour réaliser des couches planes. Graef et al. ont utilisé le mode de croissance par VLS à partir du silane et d'un bain liquide d'étain pour déposer une couche de Si polycristalline sur un substrat en graphite [GRAEF77].

III.C.5EPL isotherme par addition d'un composant

Le principe de cette technique repose sur la précipitation du Si dans un bain liquide induit par l'addition d'un composant (ajout d'un soluté ou d'un solvant) qui réduit la solubilité du Si (Figure 1.20 e)). Il n'y a pas de référence sur l'utilisation de cette technique pour l'EPL du Si, qui dépend de l'identification d'un alliage ternaire, voire quaternaire, avec un précipitant qui ne forme pas de composé intermédiaire avec le Si et qui ne soit pas une impureté nuisible pour les propriétés électriques du Si. En ce qui concerne les semiconducteurs III-V, Woodall [WOODALL71] reporte l'utilisation de mélanges isothermes où deux bains liquides sont mélangés, avec des compositions différentes sur les liquidus de l'alliage ternaire Al-Ga-As à une température donnée. Le mélange obtenu est sursaturé en As, ce qui entraîne la croissance d'une couche d'AlGaAs.

III.C.6EPLES (ou LPESE pour Liquid Phase Epitaxy by solvent Evaporation)

L'évaporation du solvant est une technique couramment utilisée pour la croissance de cristaux organiques en solution aqueuse, mais elle est rarement appliquée aux semiconducteurs. La force motrice de cristallisation est contrôlée par l'évaporation du solvant qui conduit à un enrichissement du bain en soluté, ce qui aboutit à une condition de sursaturation. La vitesse de croissance va donc dépendre du contrôle de la pression et de l'atmosphère du four (Figure I.20 f)).

Khukhryanskii et Nikolaeva ont obtenu en 1976 un monocristal de germanium et un film de Si sur des substrats Si monocristallins d'orientation (111) par un procédé d'EPL isotherme basé sur l'évaporation d'un solvant métallique (Cd, Zn à 650°C pour la croissance épitaxiale du Ge et Zn à 700-750°C pour les films de Si) [KHUKHRYANSKII76]. Les couches obtenues pour l'EPLS du Si sont comprises entre 1,5 et 5 μm avec des vitesses de croissances comprises entre 3 et 30 $\mu\text{m/h}$ suivant la proportion d'étain ajoutée dans le bain, dont la fonction est de limiter l'évaporation du zinc. Ce même auteur a publié, en 1992, un modèle analytique permettant de prédire la cinétique d'évaporation du zinc et la cinétique de croissance du soluté qui en résulte. Il vérifie expérimentalement ce modèle à partir de l'épitaxie du Si sur un substrat monocristallin par évaporation du zinc d'un bain métallique liquide Si-Zn-Sn à 750°C [KHUKHRYANSKII92]. Cependant aucune information n'est donnée concernant l'influence de la température, de la pression du four sur la cinétique de croissance, la sursaturation qu'il est possible d'atteindre avec cette méthode ou encore le potentiel d'application sur substrat polycristallin.

Shi et al. ont reporté plus récemment le dépôt de Si à partir d'un bain Si-Zn et d'un bain Si-Zn-Sn-Al où l'évaporation du zinc conduit à la germination du Si sur un substrat de verre [SHI93]. Ces travaux ont permis d'obtenir des couches épitaxiées continues d'épaisseur 20 μm sur substrat de verre entre 650 et 750°C, mais ces couches sont facettées dû à une anisotropie de la croissance. Cependant aucune information n'est donnée concernant la cinétique de croissance.

Les travaux réalisés jusqu'à présent ne permettent donc pas de conclure sur le potentiel de la croissance de couches minces par la technique d'EPLS pour applications PV. Il y a peu d'informations sur les mécanismes de croissance mis en jeu ou encore sur l'influence de la température ou de l'atmosphère sur la cinétique d'évaporation et de croissance du Si, bien qu'un modèle analytique ait été développé. D'autre part, l'épitaxie du Si a été réalisée uniquement à partir de l'évaporation du zinc pour des températures inférieures à 800°C. D'autres solvants peuvent être utilisés pour l'EPLS du Si, avec des gammes de températures et de pression différentes. De plus, la caractérisation morphologique, structurale et électrique des couches n'a pas été réalisée (ou publiée).

Dans la partie suivante, le choix de l'étude du procédé EPLS pour la croissance de couches minces de Si est justifié. Et les objectifs de la thèse sont définis à partir des paramètres expérimentaux qui influent sur la cinétique de croissance, les propriétés structurales et électriques de couches en EPL et qui doivent être étudiées dans le cadre de cette thèse pour évaluer le potentiel de la technique d'EPLS.

III.D EPLES : Choix et paramètres expérimentaux de croissance

III.D.1 Choix de l'EPLES

La force motrice de cristallisation est définie par la capacité à sursaturer le soluté dans le solvant métallique conduisant à sa précipitation et à sa cristallisation sur le substrat de croissance. En EPL, la force de cristallisation est contrôlée par le refroidissement du solvant saturé en Si et la vitesse de croissance est contrôlée par la vitesse de refroidissement, généralement $< 1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. En EPLES, la force de cristallisation est contrôlée par l'évaporation du solvant. La vitesse de croissance va donc dépendre du contrôle de la pression et de l'atmosphère du four. De plus, les conditions de croissance sont isothermes, il n'est pas nécessaire de contrôler un gradient homogène à la surface du substrat lors du refroidissement de la phase liquide. On peut donc s'attendre, *a priori*, à un meilleur contrôle de l'homogénéité du dépôt sur de larges surfaces sous réserve de pouvoir atteindre une sursaturation élevée.

Pelliciarì et al, ont déjà élaboré des couches semi-conductrices de CdTe par un procédé de croissance par évaporation du tellure à partir d'un bain CdTe riche en tellure (Figure I.21). Ils ont démontré qu'il était possible de faire croître par EPLES des plaques polycristallines de CdTe homogènes, d'épaisseurs comprises entre 1 et 10 μm , sur de larges surfaces de 65 à 300 mm de diamètre, avec des vitesses de croissance variant de 60 à 245 $\mu\text{m}/\text{h}$ et une qualité structurale élevée [PELLICIARI05, PELENC12]. Ces résultats motivent d'autant plus le choix de l'étude de la technique d'EPLES pour la croissance par épitaxie de couches minces de Si.

En effet, des vitesses de croissances aussi élevées pour l'EPLES du Si sur de larges surfaces (typiquement 156x156 mm^2) pourraient, *a priori*, convenir avec les cadences de production de l'industrie PV à condition de traiter simultanément plusieurs substrats en parallèle.

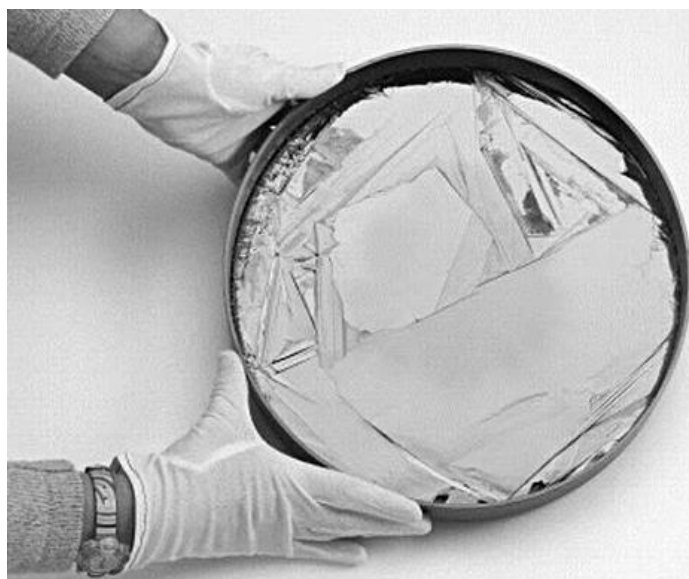


Figure I.21 : Plaque CdTe polycristalline de diamètre 300 mm [PELLICIARI05].

III.D.2 Les paramètres expérimentaux de croissance en EPL et EPLES

Dans les paragraphes suivants, les paramètres expérimentaux à étudier pour la croissance EPLES sont explicités à partir de données bibliographiques existantes dans le domaine de la croissance par EPL. L'influence de ces paramètres expérimentaux sur la cinétique de croissance, la morphologie et les propriétés cinétiques des couches permettent de mettre en évidence les facteurs limitants de la technique EPL et de définir les axes de recherche pour l'EPLES. En particulier, les paramètres de croissance suivants sont analysés : la température, la vitesse de refroidissement pour l'EPL, la pression et l'atmosphère du four pour l'EPLES, le temps de croissance, les mouvements de convection dans le bain et l'orientation cristalline du substrat [ABDO07].

III.D.2.a Influence de la température sur la cinétique de croissance

La figure I.22 montre la variation de l'épaisseur de la couche de Si épitaxiée sur substrat (111) à partir d'un bain Sn-Si avec la température, pour une durée de 2 heures et une vitesse de refroidissement de $0,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [FAVE09]. Ces résultats sont en accord avec l'équation (I.22). Pour des températures élevées, la quantité de Si soluble dans le bain Sn-Si augmente et la variation de la solubilité avec la température est plus importante [ALLPHASEDIAGRAMS14]. Par conséquent, il est possible de faire croître des couches épitaxiées relativement épaisses ($10\text{ }\mu\text{m}$ à 800°C et $60\text{ }\mu\text{m}$ à 1050°C). Pour de plus faibles températures ($< 800^{\circ}\text{C}$), la cinétique de croissance est limitée par la faible variation de solubilité avec la température.

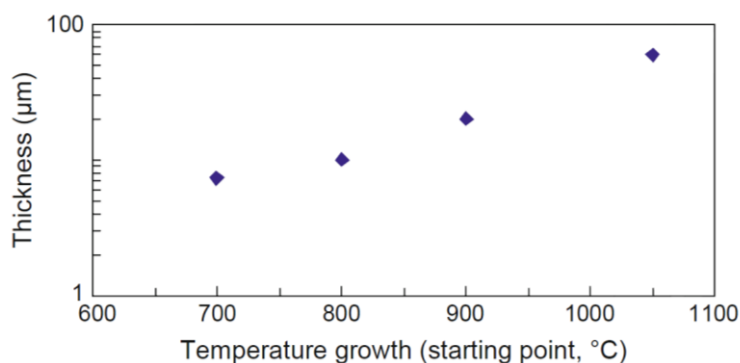


Figure I.22 : Variation de l'épaisseur d'une couche de Si épitaxiée par EPL en fonction de la température, avec un bain Sn-Si, vitesse de refroidissement : $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et temps de croissance : 2h (d'après [FAVE09]).

En EPLES, la cinétique de croissance va dépendre de la solubilité du Si dans le solvant et de la pression partielle du solvant, qui varie avec la température. Il sera donc intéressant et très important d'étudier la sensibilité de la cinétique de croissance avec la température, en fonction de plusieurs solvants. Cette étude permettra de qualifier et quantifier les vitesses de croissance et la sursaturation que l'on peut atteindre par cette technique en fonction de la température et du solvant.

III.D.2.b Influence de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de croissance

Fave et al. ont également étudié l'influence de la vitesse de refroidissement (V_r) sur la cinétique de croissance [FAVE09]. Pour une température de croissance de 1050°C , ils montrent que pour $V_r < 1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'épaisseur de la couche augmente de manière linéaire avec le temps de croissance et ce pour deux types de solvant utilisés (Sn et In). Par ailleurs, la vitesse de croissance est quasiment deux fois plus importante avec l'Sn qu'avec l'In ($30\ \mu\text{m}/\text{h}$ contre $15\ \mu\text{m}/\text{h}$). De plus, ils mènent une étude plus approfondie avec l'Sn en faisant varier V_r ($0,25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les résultats montrent que, quelle que soit V_r , l'épaisseur obtenue pour une variation de température donnée est la même (Figure I.23.b).

En fait, ces résultats confirment les observations réalisées par Baliga qui a constaté que pour un bain d'Sn saturé en Si entre 800°C et 1100°C et pour $V_r < 1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'épaisseur de la couche ne dépend pas du temps de croissance mais seulement de la variation de température [BALIGA77a]. En revanche, il démontre que pour $V_r \geq 2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'épaisseur de la couche devient alors proportionnelle à la durée d'épitaxie et non plus à la variation de température ni à V_r (la vitesse de croissance est constante).

Il conclue que pour $V_r \leq 1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la cinétique de croissance est limitée par le transport de masse dans la phase liquide. Mais pour $V_r \geq 2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la vitesse de croissance atteint une valeur limite (Figure I.24), la cinétique de croissance est alors limitée par la diffusion des atomes en surface du Si et leur vitesse d'incorporation dans le cristal.

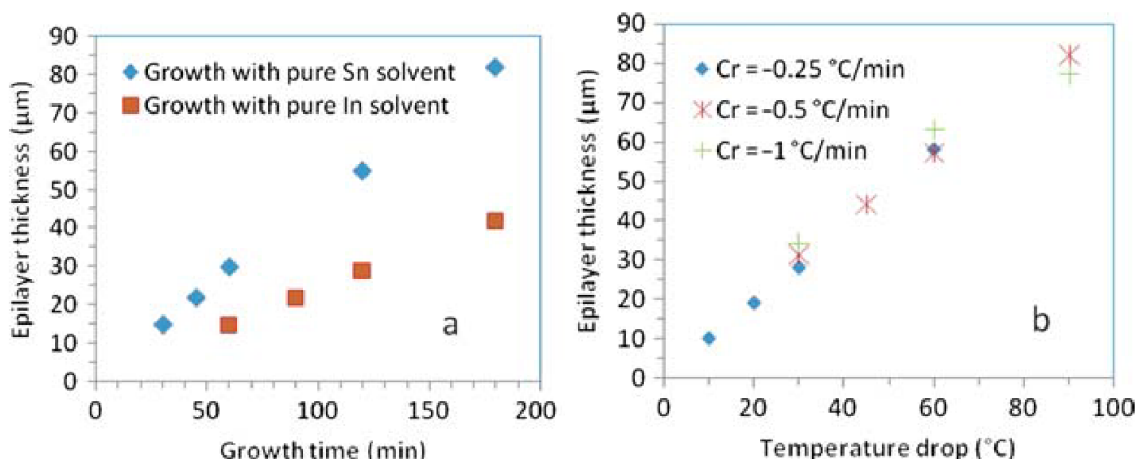


Figure I.23 : augmentation linéaire de l'épaisseur d'une couche de Si épitaxiée à 1050°C avec un refroidissement de $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un bain d'Sn et d'In (à gauche). Evolution de l'épaisseur d'une couche épitaxiée à partir d'un bain d'Sn en fonction de la variation de température pour différentes vitesses de refroidissement (à droite) [FAVE09].

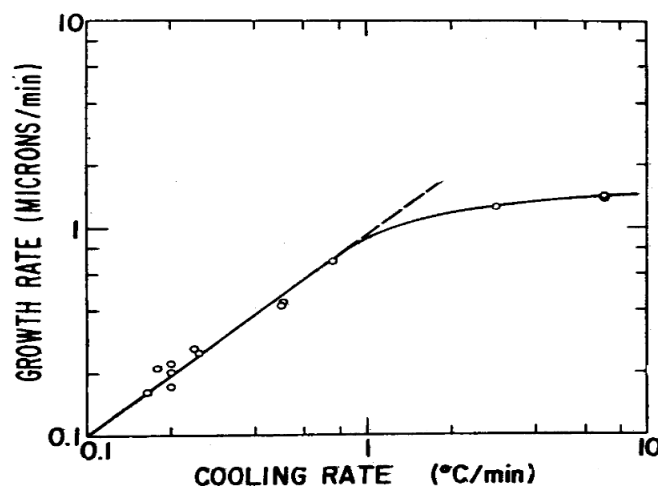


Figure I.24 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la vitesse de refroidissement (température du palier initiale de croissance : 950°C, bain Sn-Si). On remarque la saturation de la vitesse de croissance pour des vitesses de refroidissement élevées [BALIGA77a].

En EPLES, c'est l'influence de la cinétique d'évaporation du solvant sur la cinétique de croissance qui sera étudiée. Il sera également très important de modéliser les transferts de masse du Si et du solvant dans les différentes phases (liquide et gaz) du système et aux différentes interfaces (solide-liquide et liquide-gaz) afin de déterminer ce qui limite le transport de masse du Si en fonction des conditions de température et de pression. Ce point fera l'objet du chapitre III dans lequel le modèle théorique cinétique d'évaporation et de croissance est présenté. Cependant ce modèle ne prend pas en compte la cinétique de surface. Il sera donc très important de vérifier expérimentalement si la diffusion des atomes en surface du Si peut limiter le transfert de matière et de déterminer, dans ce cas, la vitesse limite de croissance du procédé en fonction du solvant et de la température.

III.D.2.c Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie des couches épitaxiées

Baliga a également étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie des couches épitaxiées sur un substrat Si (111) par EPL à partir d'un bain Sn-Si [BALIGA77b]. Il montre que pour $V_r < 1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (cinétique de croissance limitée par le transport de masse dans la phase liquide), des stries se forment en début de croissance mais la qualité de la surface s'améliore avec l'épaisseur des couches. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la qualité des couches se détériore progressivement avec la formation d'ondulations en surface. Lorsque $V_r > 1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, la qualité des couches épitaxiées devient critique avec la présence d'inclusions de solvant dans la couche et la formation de marches macroscopiques.

La qualité structurale des couches épitaxiées par EPLES sera également étudiée en fonction des conditions de croissance et il sera intéressant de lier la qualité de la structure en fonction du régime limitant le transport de masse et donc la cinétique de croissance du Si.

III.D.2.d Influence de l'orientation cristalline sur l'épaisseur et la morphologie des couches épitaxiées

Les paragraphes précédents concernent la variation de la vitesse de croissance cristalline selon les paramètres expérimentaux, pour un substrat monocristallin donné. Cependant, selon l'orientation cristalline du substrat, l'énergie de surface entre le cristal et la phase liquide ainsi que les coefficients cinétiques sont différents. La vitesse de croissance n'est donc pas la même.

Si la surface est de type F (flat pour un cristal de Kossel, voir Figure I.25), un atome doit se déplacer jusqu'à trouver un site d'incorporation au cristal (C, D ou E). La croissance procède alors par un mouvement latéral de marches atomiques. C'est le cas pour du Si (111) avec une très légère désorientation. En revanche, pour une surface de type K (kink), comme le Si (100), presque tous les sites sont valables pour l'incorporation d'un atome. Les atomes adsorbés n'ont donc pas besoin de migrer et s'incorporent plus facilement au cristal.

Ce raisonnement conduit à penser que la croissance atteint sa vitesse maximale sur le plan (100). Cependant, d'autres effets entrent en compte, tels que les procédés de reconstruction et de relaxation, ainsi que l'adsorption des différentes espèces présentes au voisinage de la surface. Ces effets peuvent avoir pour conséquence une stabilisation ou une déstabilisation d'une face par rapport à une autre.

Une autre conséquence de ce phénomène est l'apparition de rugosités sur certaines orientations cristallines. En effet, une face d'orientation quelconque fera apparaître les faces les plus stables au cours de la croissance. Ces facettes peuvent croître en taille jusqu'à atteindre plusieurs micromètres.

Kopecek et al, montre que la vitesse de croissance sur un substrat (100) est plus rapide que sur un substrat (111) [KOPECEK00]. Cependant, la surface se présente sous la forme de pyramides. Fave et al. ont montré qu'il est possible de stabiliser cette croissance en diminuant la vitesse de refroidissement et en augmentant la température du procédé [FAVE09].

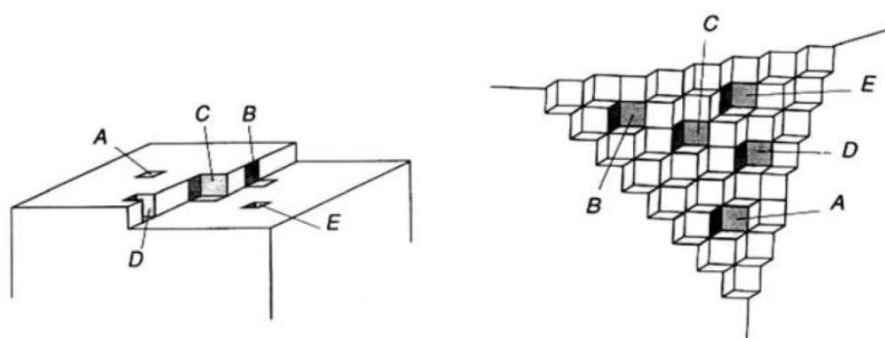


Figure I.25 : Cristaux de Kossel. A gauche : surface F (flat). Le site C est un pas répétable, de degré de recouvrement égal à $\frac{1}{2}$, l'incorporation répétée en ce site résulte en l'avancement des marches. Les sites A et B ont des degrés de recouvrement très inférieurs à $\frac{1}{2}$ et sont des sites d'adsorption et les sites D et E ont des degrés de recouvrement proches de 1 et sont des sites d'incorporation. A droite : surface K (kink). Tous les sites sont équivalents. [KOSSEL27, STRANSKI28]

Sur substrat multicristallin, la croissance est facettée et les faces apparentes sont les plus stables. Étant donné que les phénomènes décrits ci-dessus sont dus à un mécanisme de surface, la différence de vitesse de croissance entre les différentes orientations cristallines est d'autant plus faible que l'on se situe dans des conditions de croissance en régime limité par le transport de masse, ce qui correspond généralement à une condition de faible sursaturation du bain [WEBER95]. Cependant cette condition peut augmenter le risque du « retard » de croissance aux joints de grains et sur les grains de hautes énergies (voir partie II.C de ce chapitre) [BALLHORN98]. Un compromis ou une autre solution doivent être envisagés pour atténuer l'anisotropie de croissance. Wang et al. ont démontré que l'anisotropie de croissance pouvait être fortement réduite en utilisant des solvants avec une concentration élevée en soluté. A partir d'un bain Cu-Al saturé en Si, ils réalisent une couche épitaxiée non facettée sur un substrat multicristallin Si-MG [WANG96].

L'étude de la vitesse de croissance et de la morphologie des couches en fonction des différentes orientations sera très importante pour évaluer le potentiel de croissance de Si en couches minces par EPLES. L'objectif premier étant la compréhension du procédé et l'évaluation du potentiel de la technique, les dépôts par EPLES seront tout d'abord réalisés sur substrats monocristallins puis sur substrats multicristallins de qualité « solar grade » dans le cadre de cette thèse.

III.D.2.eInfluence de la convection dans le bain sur l'homogénéité des couches

La convection dans le bain a une influence très importante sur l'homogénéité de l'épaisseur des couches épitaxiées [SUKEGAWA88, KIMURA94]. Kimura et al., ont étudié, à l'aide d'un modèle 2D, l'influence de la convection naturelle sur les conditions de croissance en fonction du régime de transport dans le bain. Ils montrent que la convection améliore considérablement le transport de masse et la cinétique de croissance et l'homogénéité de l'épaisseur des couches épitaxiées.

La convection dans le bain a une influence très forte sur le transport de masse et sera donc prise en compte dans la modélisation du procédé (au chapitre III). Dans le chapitre IV, l'influence des mouvements de convection dans le bain sur l'homogénéité de la dissolution et de la croissance des couches épitaxiées sera étudiée.

IV Conclusion

Aujourd'hui les enjeux de développement des modules PV concernent l'abaissement des coûts de production et, de façon complémentaire, l'augmentation du rendement de conversion. Pour répondre à cette problématique, plusieurs filières technologiques se sont développées. Mais le Si domine toujours le marché du PV car c'est un matériau abondant, bon marché et non toxique. Cependant le coût du matériau représente au moins 30% du prix

du module. Ainsi les efforts de la R&D se concentrent sur la réduction de la consommation de matière première Si.

Une solution pour réduire la consommation de Si de haute pureté dans les cellules solaires de base de Si cristallin est de faire croître une couche active mince sur un substrat à faible coût. L'approche retenue dans le cadre de cette thèse est la croissance épitaxiale de Si de haute qualité sur un substrat Si de qualité relativement plus faible. Dans cette configuration, l'absorption optique, la génération et la collecte des porteurs minoritaires a essentiellement lieu dans la couche épitaxiée. Le substrat peut être un contact en face arrière ou un réflecteur. Par exemple, un substrat à gros grains à base de Si de qualité métallurgique purifié serait considérablement moins cher que les plaquettes en Si monocristallin de qualité électronique utilisées pour la fabrication des cellules à hauts rendements.

Le potentiel des technologies Si en couches minces est largement reconnu pour le développement des cellules PV de seconde génération. Sur des substrats à gros grains, les techniques d'épitaxie en phase vapeur permettent d'obtenir des rendements de conversion énergétique intéressants, mais la quantité de Si déposée sur le substrat ne représente qu'une faible part de la quantité totale circulant dans le gaz, ce qui est très pénalisant pour des questions de coût de procédé.

L'EPL est l'une des techniques les plus appropriées pour la croissance de couches minces de Si de hautes qualités, car la croissance est réalisée dans des conditions proches de l'équilibre. La méthode classique consiste à saturer le Si dans un bain métallique par le contrôle du refroidissement du bain liquide, et le précipiter sur le substrat. Cependant la plupart des solvants présentent une faible variation de la solubilité du Si avec la température. Ainsi la sursaturation obtenue à partir de cette méthode est faible. Il est également difficile d'obtenir des températures et gradients de températures constants et donc des couches épitaxiées homogènes sur de grandes surfaces et les couches ne sont pas reproductibles.

Pour contourner ce problème, une alternative est de développer des méthodes de croissance stationnaire et isotherme.

On s'intéresse plus particulièrement à un procédé basé sur l'évaporation du solvant. Le travail de thèse porte sur le développement et l'optimisation d'une couche active par Epitaxie en Phase Liquide par Evaporation d'un Solvant métallique (EPLES). A partir des différents paramètres de croissance caractéristiques en EPL, les axes de recherche sont définis et concernent l'étude de la sensibilité de la cinétique d'évaporation et de la cinétique de croissance en fonction de la température et la pression partielle du solvant, l'identification de la phase ou de l'interface limitant le transport du Si en fonction des conditions de températures et de pression, et l'influence de la cinétique de croissance, de l'orientation cristalline et du régime de transport dans la phase liquide sur l'épaisseur et la morphologie des couches épitaxiées. Les réponses apportées par cette étude doivent permettre d'évaluer le potentiel, la fiabilité et l'intérêt du procédé d'évaporation dans le cas d'une application PV.

Chapitre II : EPLES et croissance en solution

A partir du principe de fonctionnement de l'EPLES détaillé au chapitre I, les principaux paramètres influents ont été identifiés. Ce chapitre, divisé en quatre parties, a pour objectif de préciser le choix du solvant, de l'ambiance du four, du creuset et de présenter le bâti expérimental conçu pour l'EPLES du Si.

Dans la première partie, les principaux critères définis pour le choix d'une solution de croissance à haute température sont passés en revue. En particulier, la pression de vapeur saturante du solvant et les propriétés des diagrammes de phase M-Si, fournissent les éléments de comparaison de 8 solvants (Sn, In, Cu, Zn, Te, Ga, Al, Sb) candidats pour l'application de l'EPLES du Si.

Dans la seconde partie, une étude thermodynamique permet de déterminer les conditions de pression et d'ambiance gazeuse permettant la désoxydation du substrat de Si et des solvants. Cette étude est validée par la mesure expérimentale des angles de mouillage en fonction des conditions d'ambiance du four pour le cas des systèmes Zn/Si et Sn/Si.

Dans la troisième partie de ce chapitre, les résultats d'analyse de la réactivité d'un bain Sn-Si avec différentes nuances de matériaux (graphite, nitrure de bore et alumine) sont présentés et permettent de se positionner sur le choix de différents creusets.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du dispositif expérimental et permet de figer une géométrie d'intérêt en préparation de la présentation, au chapitre III, du modèle cinétique.

I Choix du solvant

I.A Les critères de sélection

Dans toute technique de croissance en solution, le choix du solvant est essentiel. Pour cela, il est nécessaire de connaître ses propriétés physiques et, en particulier, sa réactivité avec le matériau à cristalliser. Il doit être choisi en fonction de différents critères liés aux conditions d'épitaxie (température, vitesse d'évaporation et durée du procédé) et aux caractéristiques des couches souhaitées : épaisseur, propriétés structurales et électriques (dopage).

Pour faciliter le choix du solvant, Elwell et Scheel ont défini un ensemble de critères thermodynamiques pour la croissance cristalline en solution à hautes températures [ELWELL75] qui sont adaptés pour définir le solvant idéal dans le cas de la croissance de Si par EPLES. Ces critères sont présentés dans le tableau II.1. Les propriétés les plus importantes incluent la température de fusion du bain M-Si, la pression de vapeur du solvant, la solubilité du Si dans le solvant, la solubilité du métal dans le Si solide et la mouillabilité du bain M-Si sur le cristal. Celles-ci sont détaillées, dans les paragraphes suivants et les propriétés physiques sont déterminées dans la gamme de température de fonctionnement envisagée, comprise entre 800 et 1200°C.

N°	Propriétés
1	Pression de vapeur élevée
2	Bas point de fusion
3	Bonne solubilité du Si dans le solvant
4	Faible solubilité du solvant ou des impuretés du solvant dans le cristal
5	Mouillabilité élevée du solvant sur le Si solide
6	Absence de formation de composés pouvant coprécipiter avec le Si (Siliciures)
7	Faible réactivité avec le creuset et faible tendance à s'infiltrer dans le creuset
8	Facilité de séparation du solvant sur le cristal par voie chimique ou mécanique
9	Disponible à haute pureté et bas coût
10	Faible toxicité

Tableau II.1 : Propriétés d'un solvant idéal pour l'EPLES du Si, d'après [ELWELL75].

La pression de vapeur du solvant doit être relativement élevée, afin de garantir une évaporation du solvant suffisante pour créer la sursaturation du bain et permettre la croissance de la couche active en un temps raisonnable. (Voir chapitre III, partie II.A. et II.C).

D'autre part, la pression de vapeur saturante du solvant ne doit pas être trop proche de celle du Si afin de ne pas évaporer le Si du bain.

La pression de vapeur saturante (p_M^{sat}) est tracée, sur la figure II.1, en fonction de la température pour plusieurs éléments et les valeurs p_M^{sat} (800°C) et p_M^{sat} (1200°C) sont reportées dans le tableau II.2 pour les solvants candidats pour l'EPLES du Si.

Ainsi, 8 solvants peuvent être sélectionnés et classés en deux groupes suivant la valeur de p_M^{sat} (800°C) :

- le zinc (Zn) et le tellure (Te) ont des pressions de vapeur saturante élevée ($10^2 \text{ mbar} < p_M^{sat} (800^\circ\text{C}) < 10^4 \text{ mbar}$) si bien qu'ils s'évaporent très facilement à pression atmosphérique. Le contrôle du flux d'évaporation est donc réalisé sous pression $\geq 1 \text{ bar}$.
- l'antimoine (Sb), l'indium (In), le gallium (Ga), l'aluminium (Al), le cuivre (Cu) et l'étain (Sn) ont des pressions de vapeur saturante relativement faible ($10^{-6} \text{ mbar} < p_M^{sat} (800^\circ\text{C}) < 1 \text{ mbar}$). Le contrôle du flux d'évaporation des solvants s'effectue sous vide primaire ou sous vide secondaire, ce qui peut être contraignant industriellement parlant.

Concernant les dopants « classiques » du Si, le phosphore (P) a une pression de vapeur très élevée et quel que soit le solvant choisi parmi les 8 candidats, il aura tendance à être éliminé du bain. Au contraire, le bore (B) a une pression de vapeur très faible, et quel que soit le solvant choisi, il aura tendance à s'accumuler dans le bain, ce qui peut être contraignant, en cas de forte variation de volume du solvant, pour contrôler le profil de dopage de la couche épitaxiée.

L'arsenic (As) a déjà été utilisé en tant que dopant en EPL, mais il constitue un risque important pour la santé et dans notre cas, c'est d'autant plus vrai que sa pression de vapeur saturante est très élevée. Il ne sera donc pas utilisé.

Remarque : la pression de vapeur saturante est un bon critère pour sélectionner le solvant mais pour le calcul du flux d'évaporation c'est la pression partielle du métal à l'équilibre à l'interface liquide-vapeur, noté p_M^e qu'il faut prendre en compte. Elle est proportionnelle à l'activité du métal dans le bain suivant l'équation III.1 (Chapitre III, partie I.B) et dépend directement de la concentration en Si dans le bain. Pour les solvants tel que l'In et l'Sn avec des solubilités inférieures à 3% m Si en dessous de 1200°C, $p_M^e \approx p_M^{sat}$. En revanche pour les solvants avec une solubilité du Si élevée tel que le Cu, l'Al ou le Zn, l'activité du métal peut être très inférieure à 1. Par exemple, l'activité du Cu est comprise entre 0,1 et 0,2 sur la gamme de température étudiée. Ainsi, par rapport à un bain de Cu pur, le flux d'évaporation du Cu dans un bain Cu-Si sera 5 à 10 fois plus faible entre 802 et 1200°C.

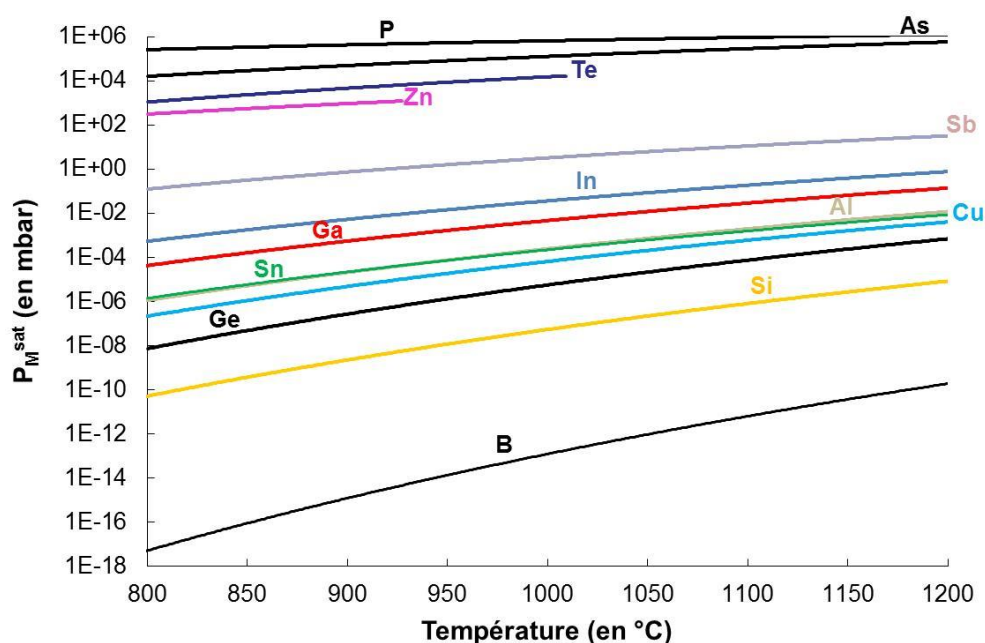


Figure II.1 : Variation de la pression de vapeur saturante de quelques éléments en fonction de la température. Les éléments en couleur représentent les solvants et les dopants candidats pour le procédé d'épithaxie liquide (données [KUBASCHEWSKI64] et voir Annexe B).

Un point de fusion bas pour le solvant (faible température de l'eutectique M-Si), implique une croissance à des températures relativement basses afin de limiter d'une part, la réactivité avec le creuset (partie I.C de ce chapitre), et d'autre part, la diffusion des impuretés du substrat dans la couche épithaxiée dans le cas d'une application sur substrat Si de qualité MG, par exemple. Ensuite, pour les solvants dont la pression de vapeur est très élevée au-dessus 800°C, l'avantage d'une faible température eutectique, c'est qu'il est possible d'abaisser la température pour contrôler le flux d'évaporation.

Les températures eutectiques des alliages M-Si pour les 8 solvants choisis sont indiquées dans le tableau II.2 et montrent que pour l'ensemble des solvants, mis à part le Cu ($T_{E\ Cu}=802^\circ\text{C}$) et le Te ($T_{E\ Te}=885^\circ\text{C}$), il est possible de travailler bien en dessous de la gamme de température visée. Dans le cas du Cu, il sera nécessaire de travailler au-dessus de 850°C pour éviter tout risque de composés intermédiaires stables ($\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$, Cu_9Si_2 ,...).

Solvant métallique		Sn	In	Cu	Zn	Te	Ga	Al	Sb
Propriétés physiques du solvant	T eutectique ^a (en °C)	232	157	802	420	885	30	577	630
	x eutectique ^a (%at)	1,0 10 ⁻⁵	2,0 10 ⁻⁸	32	0,04	38	5,0 10 ⁻⁸	12	0,3
	Pv sat ^b 800 - 1200°C (mbar)	1,4 10 ⁻⁶ - 8,6 10 ⁻³	5,4 10 ⁻⁴ - 7,7 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻⁷ - 4,0 10 ⁻³	3,1 10 ⁻² - 9,9 10 ⁻³	3,8 10 ³ - 9,8 10 ⁴ (885°C)	4,3 10 ⁻⁵ - 1,4 10 ⁻¹	1,1 10 ⁻⁶ - 1,2 10 ⁻²	1,3 10 ⁻¹ - 3,3 10 ¹
	Solubilité de Si ^a 800 - 1200°C (%m Si)	0,16 - 3,4	0,10 - 2,9	17 - 49	2 - 36	12 - 15 (885°C)	1,5 - 26	28 - 66	0,32 - 4,6
	Solubilité de l'élément dans Si ^c 800 - 1200°C (at/cm ³)	3,0 10 ¹⁹ - 5,5 10 ¹⁹	3,0 10 ¹⁵ - 1,0 10 ¹⁸	4,0 10 ¹⁶ - 1,1 10 ¹⁸	2,5 10 ¹⁴ - 3,0 10 ¹⁶	3,0 10 ¹⁵ - 2,5 10 ¹⁶ (885°C)	1,5 10 ¹⁹ - 4,0 10 ¹⁹	1,2 10 ¹⁹ - 2,0 10 ¹⁹	2,3 10 ¹⁹ - 5,0 10 ¹⁹
Prix solvant ^d (€/g) (pureté 5 - 6N)		2,3 - 6,2	6,0 - 4,2	1,1 - 2,3	0,9 - 1,1	0,9 - 4,9	3,2 - 5,5	3,7 -	1,7 - 3,7
Commentaires	Avantages	Bas point de fusion, Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire possible, Non dopant, Inactif électriquement.	Bas point de fusion, Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire ou sous atmosphère, Dope p faiblement.	Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire possible, Solubilité de Si élevée, Forte diffusion dans le silicium.	Contrôle du flux d'évaporation à pression atmosphérique, Bas point de fusion, Solubilité du Si élevée, Faible solubilité dans le Si.	Contrôle du flux d'évaporation à pression atmosphérique Solubilité du Si élevée, Dope n, Faible solubilité dans le Si.	Bas point de fusion, Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire ou sous atmosphère, Solubilité du Si élevée.	Bas point de fusion, Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire, Solubilité du Si élevée, Désoxydant.	Bas point de fusion, Contrôle du flux d'évaporation en vide primaire ou sous atmosphère, Solubilité du Si élevée.
	Inconvénients	Solubilité de Si faible.	Solubilité de Si faible.	T°C eutectique élevée, Fort pouvoir recombinaut.	Fort pouvoir recombinaut, Faible mouillage.	T°C eutectique élevée, Risque pour la santé.	Dope p fortement, Risque pour la santé.	Dope p fortement, Fort pouvoir recombinaut.	Dope n fortement, Risque pour la santé.

^a[MASSALSKI90, ALLPHASEDIAGRAMS14], ^b[KUBASCHEWSKI64], ^c[TRUMBORE60, YOSHIKAWA10, JANZEN82], ^d [ALPHA AESAR]

Tableau II.2 : Synthèse des propriétés caractéristiques des solvants et dopants pouvant être utilisés pour la croissance de Si en phase liquide par évaporation du solvant.

Le Zn et le Te présentent des pressions de vapeur élevées au-dessus de 800°C. Dans le cas du Zn, la température eutectique étant faible ($T_{E\ Zn}=420^{\circ}\text{C}$), il sera possible d'abaisser la température de fonctionnement pour contrôler son flux d'évaporation. En revanche pour le Te, la seule voie possible pour contrôler le flux d'évaporation est de travailler sous pression.

La solubilité du Si dans le solvant doit être élevée pour une température de fonctionnement relativement faible, afin d'avoir une quantité appréciable de Si dans le bain dès 800°C.

Pour l'EPL « classique », le critère de solubilité du Si élevée est important mais ce qui est primordial, c'est la variation appréciable de la solubilité du Si avec la température (pente du liquidus) pendant le refroidissement du bain afin de croître une couche active suffisamment épaisse dans un temps raisonnable (Chapitre I, partie III.D.2).

Pour l'EPLES, la pente du liquidus est un critère secondaire puisque le procédé est isotherme. En revanche, la solubilité élevée du Si dans le solvant est très importante. Pour une quantité fixe de solvant évaporé, la quantité de Si déposé sera d'autant plus importante que la solubilité est élevée. Ensuite, pour une épaisseur donnée, la quantité de solvant évaporé sera d'autant plus faible que la solubilité est élevée.

Le tableau II.2 regroupe les valeurs de solubilités du Si dans les 8 solvants sélectionnés précédemment pour les températures 800 et 1200°C et pour la température eutectique de l'alliage M-Si. Ces valeurs sont déterminées à partir de l'analyse des diagrammes binaires M-Si (compositions du liquidus) [ALLPHASEDIAGRAMS14]. Les diagrammes de phase sont reportés en Annexe B.

Les solvants, tel que l'Al, le Cu ou encore le Zn, avec des solubilités pouvant atteindre 50%*m* Si environ sont pertinents pour faire croître une couche mince en Si en minimisant la quantité de solvant à évaporer.

A l'inverse, l'In et l'Sn avec des solubilités inférieures à 3%*m* Si sur la gamme de température étudiée, nécessitent une forte consommation de solvant pour réaliser un dépôt. Dans le cas de l'In, le critère de solubilité du Si est compensé par une pression de vapeur saturante élevée du solvant. En revanche la solubilité du Si dans l'Sn, combiné à la faible pression de vapeur de l'Sn peut s'avérer problématique pour atteindre des vitesses de croissance élevées à des températures de croissance raisonnables (Voir chapitre III, partie II.A. et II.C).

La solubilité du solvant et des impuretés du solvant dans le Si solide doivent être faibles et/ou contrôlées. En effet, les atomes du solvant incorporés dans le réseau cristallin du Si peuvent influencer les propriétés électroniques de la couche épitaxiée. La pureté du solvant sera donc également un critère déterminant. Certaines impuretés métalliques du solvant peuvent agir comme des centres de recombinaison ou comme des dopants, réduisant la durée de vie des porteurs minoritaires ou modifiant la résistivité visée. Le choix de la pureté du solvant est déterminé suivant l'activité électrique des impuretés présentes et/ou de leur coefficient de ségrégation respectif dans le solvant. Généralement, la pureté minimale requise pour les solvants est $\geq 5N$ [FAVE09]. Ensuite, dans le cas d'une application PV, le dopage

des couches est d'un grand intérêt pour l'élaboration de couches actives avec une densité de porteurs comprise entre 10^{16} et 10^{17} at.cm⁻³ pour former la base des cellules solaires.

Dans le tableau II.2, les valeurs de solubilités du métal dans le Si solide à 800 et 1200°C sont répertoriées pour les 8 solvants étudiés. A partir de ces données et de la concentration visée pour une application PV, le choix de chaque solvant est discuté.

Le Sn est électriquement inactif. En effet, comme tous les éléments de la colonne IV du tableau périodique, les atomes d'Sn sont tétravalents et n'introduisent pas de niveau d'énergie dans la bande interdite du Si. Ainsi, malgré la solubilité élevée de l'Sn dans le Si dans la gamme de température étudiée ($> 10^{19}$ at.cm⁻³), il ne devrait pas affecter la durée de vie des porteurs de charge et constitue un bon choix pour une application PV [D'ASARO69, BALIGA86, ABDO07].

L'In, élément du groupe III du tableau périodique, est un dopant de type P mais sa solubilité dans le Si est faible entre 800 et 1200°C ($3,0 \cdot 10^{15}$ - $1,0 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻³). Ainsi ce solvant peut permettre la fabrication de Si dopé P, dans une gamme de concentration tout à fait acceptable pour une application PV [SCOTT79, STEINER95, KOPECEK00].

Le Cu souffre d'une mauvaise réputation dans le domaine de la microélectronique, car, pour des concentrations supérieures à 10^{17} at.cm⁻³ dans le Si solide, il réduit fortement la durée de vie des porteurs minoritaires, et influe sur le rendement final des cellules [DAVIS80]. Cependant l'utilisation de ce solvant pour la fabrication de cellule solaire a déjà été prouvée en EPL [CISZEK93, WANG94]. En effet, sa solubilité dans le Si solide est relativement faible entre 800 et 1000°C ($3,0 \cdot 10^{15}$ - $2,5 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³). De plus, il présente un coefficient de diffusion élevé (voir Annexe B) et peut donc facilement être éliminé par des procédés de gettering.

Tout comme le Cu, le Zn présente un fort pouvoir recombinant, mais sa solubilité dans le Si solide est faible entre 800 et 1200°C ($2,5 \cdot 10^{14}$ - $3,0 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻³) et il possède un coefficient de diffusion dans le Si élevé (voir Annexe B), si bien qu'il peut être facilement éliminé.

Le Te est un élément du groupe VI du tableau périodique, est un dopant de type N mais sa solubilité dans le Si est faible dans la gamme considérée ($3,0 \cdot 10^{15}$ - $2,5 \cdot 10^{16}$). Ainsi ce solvant peut permettre la fabrication de silicium dopé N, dans une gamme de concentration tout à fait acceptable pour une application PV.

Le Ga et l'Al sont des éléments du groupe III du tableau périodique, et sont donc des dopants de type P pour le Si mais leur solubilité dans le Si très élevée, $>10^{19}$ at.cm⁻³, rendant le matériau dégénéré. Ainsi, ces éléments ne peuvent pas être utilisés comme solvant. Le Ga pourra être utilisé comme dopant de type P. L'Al a une influence forte sur le rendement de la cellule pour des concentrations supérieures à 10^{15} at.cm⁻³ [DAVIS80] et ne doit pas être utilisé comme dopant.

Enfin, le Sb est un élément du groupe V du tableau périodique et comme l'Al et le Ga sa solubilité dans le Si est supérieure à 10^{19} at.cm⁻³. Il ne peut donc pas être utilisé comme solvant pour réaliser des couches épitaxiées. Mais il pourra être ajouté à d'autres solvants pour réaliser un dopage de type N, bien qu'il ne soit habituellement pas utilisé pour le dopage des couches épitaxiées en EPL.

La mouillabilité du solvant sur le substrat de Si doit être élevée afin d'établir une interface liquide-solide sur l'ensemble du cristal. Aucune valeur n'est reportée dans le tableau II.2 pour ce critère, car cette condition est liée à la présence d'espèces oxydantes dans l'atmosphère et sera étudiée dans la partie suivante. Ici, le choix du solvant peut intervenir par l'affinité du solvant avec l'oxygène.

I.B Conclusion sur le choix du solvant

*Suite à cette première analyse, plusieurs solvants peuvent convenir. Le solvant « parfait » n'existe pas, chaque métal présente ses avantages et ses inconvénients, résumés dans le tableau II.2. Parmi les différents solvants proposés et étudiés, 4 sont compatibles avec le procédé d'EPLES. Il s'agit de : **Sn, In, Cu, Zn**. Le Ga et le Sb, en plus du B et du P, pourront être utilisés pour le dopage du bain. Le Te n'est pas retenu malgré ses nombreux avantages. En effet, ce solvant est toxique, il présente un risque pour la santé. Il n'est d'ailleurs pas possible de l'utiliser au sein du laboratoire.*

*Le Zn semble être le solvant idéal par rapport à ses nombreux avantages : le contrôle du flux d'évaporation peut s'effectuer à pression atmosphérique, la température eutectique du solvant est basse, la solubilité du Si dans le solvant est relativement élevée et peut atteindre 36%*m* Si à 1200°C, et la solubilité du métal dans le cristal Si est très faible $< 3,0 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ sur toute la gamme de température étudiée. Ainsi, le Zn a été le premier solvant étudié avant le lancement de cette thèse. En ce qui concerne, les solvants Sn et In, ils auraient pu être écartés de cette étude à cause de la faible solubilité du Si et leur faible pression de vapeur saturante. Cependant ces solvants concernent la majorité des travaux effectués pour l'EPL du Si et constituent une base de données très importante, qui pourra être utile pour la comparaison entre les méthodes d'EPLES et d'EPL.*

II Choix de l'atmosphère du four pour l'EPLES du silicium

Le Si a une grande affinité avec l'oxygène et donc la formation d'oxyde natif à la surface du substrat doit être prise en compte. En effet, la présence d'oxyde de Si en surface nuit au mouillage des solvants métalliques (les oxydes ont généralement un angle de contact supérieur à 90° avec la surface en contact). De plus l'oxyde constitue une barrière pour la germination. L'oxygène et la vapeur d'eau dans l'atmosphère du four ont donc des effets néfastes pour la croissance de Si par EPL.

En EPL, un nettoyage chimique des substrats et des solvants est effectué avant chaque procédure de croissance épitaxiale pour enlever l'oxyde natif. Cependant, après le nettoyage chimique, il y a toujours formation d'une fine couche d'oxyde de Si assez importante pour empêcher la diffusion des atomes de Si du substrat à travers l'interface (après 10-15min). Il faut donc garantir des conditions atmosphériques dans le four où le Si n'est pas oxydé en SiO₂ pendant la phase de saturation du bain et de croissance.

En EPL classique, pour prévenir la formation d'oxyde de Si, l'enceinte est généralement sous atmosphère hydrogénée. Pour garantir l'efficacité de la réduction de l'oxyde natif, le gaz hydrogéné doit être purifié et la couche d'oxyde de Si ne doit pas dépasser 4 nm [WEBER95]. La purification de l'hydrogène est possible par l'utilisation d'une membrane de diffusion au Pd qui permet de piéger l'oxygène et la vapeur d'eau.

A basse température (< 800°C), la manipulation sous flux d'hydrogène n'est parfois pas suffisante pour enlever tout l'oxyde. L'ajout (< 1% m) d'un élément réducteur (Al, Mg, Ca...) dans le bain de croissance peut aider à réduire l'oxyde de Si en surface. Cependant les agents réducteurs peuvent agir comme des dopants indésirables (ex : Al). Pour contourner ce problème, il est possible d'utiliser plusieurs bains métalliques : un premier bain, dans lequel se trouve l'agent réducteur, permettant le retrait de l'oxyde de Si natif et un deuxième bain utilisé pour la croissance de la couche active [ABDO07]. Cette option ne peut pas être utilisée avec le dispositif expérimental conçu, elle est donc écartée (voir partie IV de ce chapitre).

Une autre solution consiste à réaliser un « meltback », c'est-à-dire à dissoudre une partie du substrat. Pour cela, le substrat est mis en contact avec le bain à une température au-dessus du liquidus. Une faible épaisseur du substrat est dissoute dans le bain, laissant une surface plus lisse et plus appropriée pour l'étape de croissance qui suit. Cette solution peut être problématique dans le cas d'un substrat de Si de qualité métallurgique qui pourrait introduire des impuretés dans le bain.

Pour des raisons de sécurité, il n'est pas possible d'utiliser de l'H₂ pur dans le laboratoire LMPS/INES. En effet, l'hydrogène présente un potentiel dangereux s'il est exposé à l'air (en cas de fuite). Les normes de sécurité nous imposent d'utiliser un gaz Argon hydrogéné (Ar/H₂) avec une proportion en hydrogène inférieure à 4% (limite inférieure d'explosivité du H₂). Le gaz utilisé a une proportion de 2,5% en hydrogène. Cette obligation semble très contraignante, mais rappelons que l'un des inconvénients de la CVD est l'utilisation de gaz

précurseurs dangereux et coûteux. Un procédé EPLES sans gaz dangereux constituerait probablement un avantage économique et à coup sûr sécuritaire et écologique.

Bergmann et Kurianski ont déjà démontré qu'il était possible de réaliser des couches de Si homogènes par EPL sur des substrats orientés (100) à partir d'un bain d'In à 920°C avec un mélange à 20 % d'hydrogène [BERGMANN93]. En revanche, la contrainte d'utiliser un gaz d'hydrogène encore plus dilué ne permet pas de garantir une atmosphère non oxydante pour le Si et les solvants étudiés. Ainsi une étude thermodynamique est réalisée pour déterminer les conditions d'atmosphère, de température et de pression dans lesquelles il est possible d'assurer une atmosphère non oxydante pour le Si et les solvants. Afin de valider ces conditions atmosphériques, la mouillabilité des solvants Zn et Sn est étudiée sur un substrat de Si par la méthode de la goutte posée.

II.A Analyse thermochimique de l'oxydation des solvants et du Si

Dans les paragraphes suivants, différentes réactions sont étudiées et permettent d'estimer les concentrations d'espèces volatiles (O_2 , H_2 , H_2O , et SiO) en équilibre avec les métaux purs et le Si. En comparant ces valeurs avec les concentrations réelles qu'il est possible d'atteindre dans le four sous vide ou sous atmosphère, les conditions de réduction des espèces oxydées métallique par l'hydrogène [H_2], et dans le cas du Si, par le monoxyde de silicium [SiO] sont déterminées en fonction de la température et de l'ambiance du four.

II.A.1 Réaction d'oxydation

Dans cette partie, les domaines de stabilités de l'oxyde des métaux étudiés et de l'oxyde Si sont déterminés en fonction de la température et de la pression partielle [O_2]. Pour cela, le diagramme d'Ellingham est utilisé. Les courbes d'enthalpie libre standard des réactions d'oxydation des éléments métalliques $\langle M \rangle$ pour former un oxyde $\langle M_aO_b \rangle$ en fonction de la température s'écrivent selon [BOURDREUX03] :

$$\frac{2a}{b} \langle M \rangle + [O_2] \Leftrightarrow \frac{2}{b} \langle M_aO_b \rangle \quad (II.1)$$

L'expression de l'enthalpie libre standard d'une telle réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^0_{\langle M_aO_b \rangle} = \Delta_r H^0_{\langle M_aO_b \rangle} - T \Delta_r S^0_{\langle M_aO_b \rangle} \quad (II.2)$$

La diminution de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$, correspondant à une réaction spontanée, joue le rôle d'énergie motrice dans la formation de l'oxyde métallique. Les résultats sont représentés sur la figure II.2, qui constituent le diagramme d'Ellingham appliqué aux oxydes des éléments étudiés. Ce diagramme permet d'identifier les oxydes formés les plus stables pour une mole d'oxygène à une température donnée. En ce qui concerne les 4 solvants sélectionnés, l'oxyde de Cu est le composé le moins stable et peut donc être réduit plus facilement. Il est suivi des oxydes de Sn, In et Zn. L'oxyde de Si et l'oxyde d'Al sont les composés les plus stables, la valeur absolue de l'enthalpie libre de

formation de ces oxydes est très élevée. D'après le diagramme d'Ellingham, l'Al est le seul capable de réduire la silice. Or, l'Al a une influence néfaste sur le rendement de la cellule pour des concentrations supérieures à 10^{15} at.cm⁻³, il est donc écarté dans la composition du solvant. Le choix de l'atmosphère sera donc fonction des conditions pour la réduction de l'oxyde de Si.

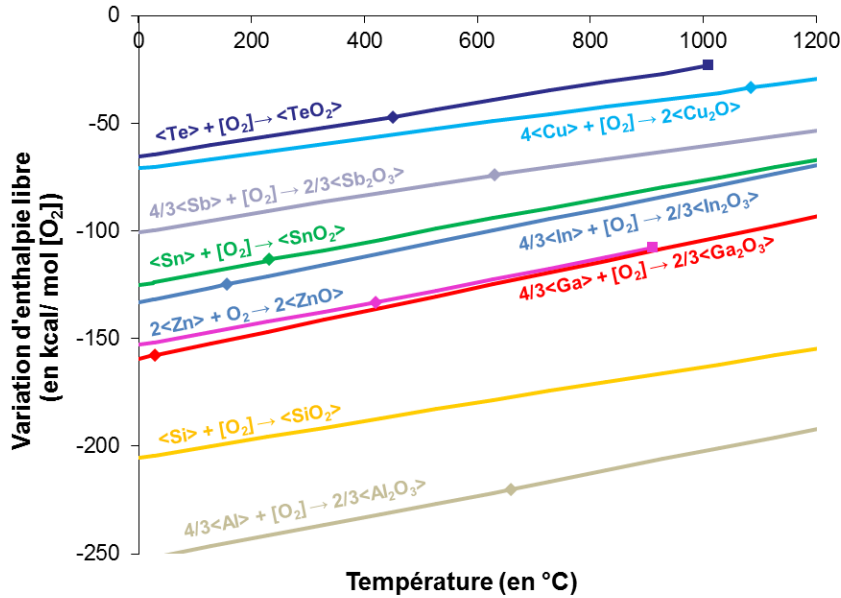


Figure II.2: Courbes d'Ellingham calculées pour Sn, In, Cu, Zn, Te, Ga, Al, Sb, et Si purs pour une mole d'O₂ à partir des données [BARIN73]. Les losanges correspondent aux températures de fusion des éléments purs et les carrés correspondent aux températures d'ébullition des éléments purs.

A partir des valeurs de variation d'enthalpie libre de formation des oxydes $\Delta_r G^0$ calculées précédemment pour les courbes d'Ellingham, il est possible de déterminer la pression partielle [O₂] à l'équilibre avec chaque élément à partir de l'expression suivante :

$$\Delta_r G^0_{<M_a O_b>} = -RT \ln K \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta_r G^0_{<M_a O_b>} = -RT \ln P_{O_2}^{eq} \quad (\text{II.4})$$

$$P_{O_2}^{eq} = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0_{<M_a O_b>}}{1.99 \cdot 10^{-3} * T(K)}\right) \quad (\text{II.5})$$

Les valeurs des pressions partielles [O₂] à l'équilibre avec les oxydes Cu₂O, SnO₂, In₂O₃, ZnO, SiO₂ sont exposées dans le tableau II.3 pour différentes températures de la gamme étudiée. D'après ce dernier tableau, il apparaît, par exemple, qu'il faut une pression [O₂] inférieure à 10^{-23} atm à 1200°C pour éviter la formation de l'oxyde de Si.

Ensuite, dans le tableau II.4 sont réunies les valeurs des pressions partielles [O₂] minimales que l'on peut atteindre dans le four suivant les différentes options de vide et d'atmosphère possible. Théoriquement, il est possible d'atteindre une pression partielle [O₂]

proche de 10^{-6} atm sous vide primaire et sous Ar commercial 2,5% H_2 et proche de 10^{-8} atm sous vide secondaire et sous Ar BIP 2,5% H_2 . A une température donnée, si la pression partielle $[O_2]$ à l'équilibre d'un élément est inférieure à ces valeurs alors l'oxyde de l'élément est stable et il n'est pas possible de prévenir la formation de cet oxyde dans l'ambiance du four.

Ainsi, dans les conditions atmosphériques que le four peut atteindre, les calculs thermodynamiques indiquent que l'oxygène réagit avec l'Sn, l'In, le Zn et le Si pour former spontanément leurs oxydes respectifs, sur toute la gamme de température étudiée.

En revanche, il est possible d'éviter la formation de Cu_2O à partir de $900^\circ C$ sous vide secondaire ($P_{O_2}^{eq}(900^\circ C) = 3 \times 10^{-8}$ atm).

Oxydes	$P_{O_2}^{eq}(\text{atm})$				
	Température ($^\circ C$)				
	800	900	1000	1100	1200
Cu_2O	1×10^{-9}	3×10^{-8}	5×10^{-7}	9×10^{-6}	4×10^{-5}
SnO_2	3×10^{-18}	7×10^{-16}	7×10^{-14}	4×10^{-12}	1×10^{-10}
In_2O_3	3×10^{-19}	1×10^{-16}	1×10^{-14}	1×10^{-12}	5×10^{-11}
ZnO	6×10^{-24}	5×10^{-21}	-	-	-
SiO_2	1×10^{-35}	6×10^{-32}	9×10^{-29}	5×10^{-26}	1×10^{-23}

Tableau II.3 : Valeurs des pressions partielles de $[O_2]$ à l'équilibre avec les oxydes Cu_2O , SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , SiO_2 à certaines températures dans la gamme de température étudiée.

Conditions Atmosphériques dans le Four (f)		$P_{O_2}^f (\text{atm})$	$P_{H_2O}/P_{H_2}^f (\text{atm/atm})$
sous vide	primaire	$\approx 10^{-6}$	-
	secondaire	$\approx 10^{-8}$	-
sous atmosphère	Ar commercial 2.5% H_2	2×10^{-6}	8×10^{-5}
	Ar BIP 2.5% H_2	2×10^{-8}	8×10^{-7}

Tableau II.4 : Valeurs des pressions partielles de $[O_2]$ et valeurs du rapport des pressions partielles $[H_2O]$ et $[H_2]$ minimales suivant les différentes conditions atmosphériques possibles dans le four.

II.A.2 Réduction de l'oxyde par l'hydrogène

La réduction spontanée de l'oxyde de Si et des oxydes métalliques (pour la plupart) n'est pas possible avec les conditions atmosphériques expérimentales dans l'enceinte du four. Dans cette partie, la réduction de l'oxyde par l'hydrogène est étudiée et le besoin en hydrogène est quantifié.

La réaction de réduction d'un oxyde de métal M par l'hydrogène est donnée par l'équilibre suivant [SYLLA08]:

$$\begin{array}{lcl}
 \frac{2a}{b} < M > + [O_2] = \frac{2}{b} < M_a O_b > & - \Delta_r G^0_{<M_a O_b>} & \\
 2[H_2] + [O_2] = 2[H_2O] & \Delta_r G^0_{[H_2O]} & \\
 \hline
 \frac{2}{b} < M_a O_b > + 2[H_2] = \frac{2a}{b} < M > + 2[H_2O] & \Delta_r G^0 & (II.6)
 \end{array}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_{[H_2O]} - \Delta_r G^0_{<M_a O_b>} = -2RT \ln \frac{P_{H_2O}^{eq}}{P_{H_2}} \quad (II.7)$$

$$\frac{P_{H_2O}^{eq}}{P_{H_2}} = \exp \left(\frac{\Delta_r G^0_{[H_2O]} - \Delta_r G^0_{<M_a O_b>}}{2 * 1.99.10^{-3} * T(K)} \right) \quad (II.8)$$

Les valeurs du rapport des pressions partielles $[H_2O]$ et $[H_2]$ à l'équilibre avec les oxydes Cu_2O , SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , SiO_2 sont exposées dans le tableau II.5 pour différentes températures de la gamme étudiée.

Dans le tableau II.4 sont réunies les valeurs des rapports de pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}/P_{H_2}^f$ que l'on peut atteindre dans le four suivant les différentes options d'atmosphères possibles. En comparant ces valeurs avec le rapport des pressions partielles $P_{H_2O}/P_{H_2}^{eq}$ à l'équilibre, il est possible de déterminer les conditions de réduction des espèces oxydées par l'hydrogène sur la gamme de températures étudiée. Si, pour un élément donné, $P_{H_2O}/P_{H_2}^{eq} < P_{H_2O}/P_{H_2}^f$ alors il est impossible de réduire l'oxyde de cet élément par l'hydrogène dans l'ambiance du four.

Ainsi, les conditions atmosphériques sous Ar commercial ($P_{H_2O}/P_{H_2}^f = 8 \cdot 10^{-5}$) et sous Ar BIP 2,5% H_2 ($P_{H_2O}/P_{H_2}^f = 8 \cdot 10^{-7}$) sont satisfaisantes pour favoriser la réduction par H_2 des oxydes de l'ensemble des solvants dès 800°C. Cependant, en ce qui concerne le Si, la réduction de la silice par H_2 sous Ar commercial et sous Ar BIP 2,5% H_2 n'est possible que si la température du substrat est au-dessus de 1200 et 1100°C, respectivement.

Les valeurs calculées dans le tableau II.5 sont les valeurs limites à l'équilibre. Le sens de la réaction peut être modifié en faisant varier le rapport des pressions $[H_2O]$ et $[H_2]$. Pour estimer le besoin en H_2 dans le cas de l'oxyde de Si (puisque la désoxydation du Si pose problème), la proportion d'hydrogène nécessaire à la réduction de l'oxyde de Si est calculée en fonction de la température à partir de la proportion d'eau connue dans les deux gaz à notre disposition. Les résultats sont reportés sur la figure II.3.

Pour un gaz hydrogène (100% H_2) avec une pression partielle de vapeur d'eau de 2ppm et 20ppb, il n'est pas possible de réduire la silice par l'hydrogène pour des températures inférieures à 1180 et 870°C respectivement.

Les conditions atmosphériques sous Ar BIP 2,5% H_2 avec le dispositif expérimental ne permettent pas d'atteindre une atmosphère réductrice en dessous de 1100°C (en tout cas pour le Si). Or de nombreux travaux concernent l'épitaxie du Si à hautes températures comprises entre 950 et 1100°C.

Wagner a montré que pour des concentrations faibles en O_2 dans la phase gazeuse, l'oxydation de la surface est déterminée par la formation et le transport de monoxyde de Si [WAGNER58]. C'est ce qui est explicité dans la partie suivante.

Oxydes	$P_{H_2O}/P_{H_2}^{eq}$				
	Température (°C)				
	800	900	1000	1100	1200
Cu_2O	6×10^4	3×10^4	2×10^4	1×10^4	6×10^3
SnO_2	2,1	3,2	4,6	6,2	8,0
In_2O_3	9×10^{-1}	1,6	2,6	4,0	5,8
ZnO	4×10^{-3}	1×10^{-2}	-	-	-
SiO_2	5×10^{-9}	4×10^{-8}	2×10^{-7}	8×10^{-7}	3×10^{-6}

Tableau II.5 : Valeurs du rapport des pressions $[H_2O]$ et $[H_2]$ à l'équilibre avec les oxydes Cu_2O , SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , SiO_2 à certaines températures dans la gamme étudiée.

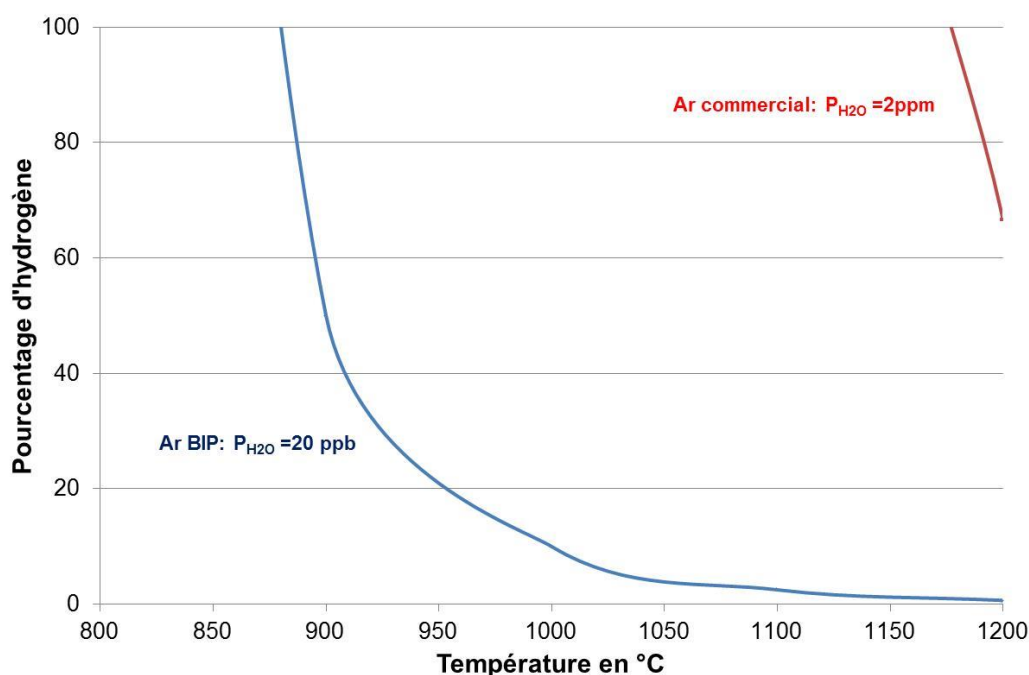


Figure II.3 : Variation du pourcentage $[H_2]$ nécessaire pour la réduction de SiO_2 par l'hydrogène en fonction de la température pour deux gaz d'argon hydrogéné Ar BIP $P_{H_2O}=20$ ppb et Ar commercial $P_{H_2O}= 2$ ppm.

II.A.3 Réduction de la silice par le monoxyde de silicium

Dans les paragraphes précédents, la pression partielle d'oxygène $P_{O_2}^{eq}$ et le rapport des pressions partielles $P_{H_2O}/P_{H_2}^{eq}$ à l'équilibre avec le Si ont été exprimés. Cependant parmi les espèces oxydées en équilibre avec le Si, il faut également considérer la formation de monoxyde de Si qui joue un rôle dans la réduction de la silice.

La réaction de réduction de l'oxyde de Si par le monoxyde de Si est donnée suivant :

$$\begin{array}{lcl}
 < Si > + [O_2] = < SiO_2 > & -\Delta_r G^0_{<SiO_2>} \\
 2 < Si > + [O_2] = 2[SiO] & \Delta_r G^0_{[SiO]} \\
 \hline
 < Si > + < SiO_2 > = 2[SiO] & \Delta_r G^0 & (II.9)
 \end{array}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_{[SiO]} - \Delta_r G^0_{<SiO_2>} = -2RT \ln P_{SiO} \quad (II.10)$$

$$P_{SiO}^{eq} = \exp\left(\frac{0.082 * T(K) - 167.52}{2 * 1.99.10^{-3} * T(K)}\right) \quad (II.11)$$

Sur un plan pratique la question importante est de savoir quelle est la valeur limite de la pression partielle que l'on peut fixer dans le four sans oxyder le Si. Il faut donc déterminer la relation entre $P_{O_2}^*$ et P_{SiO}^{eq} .

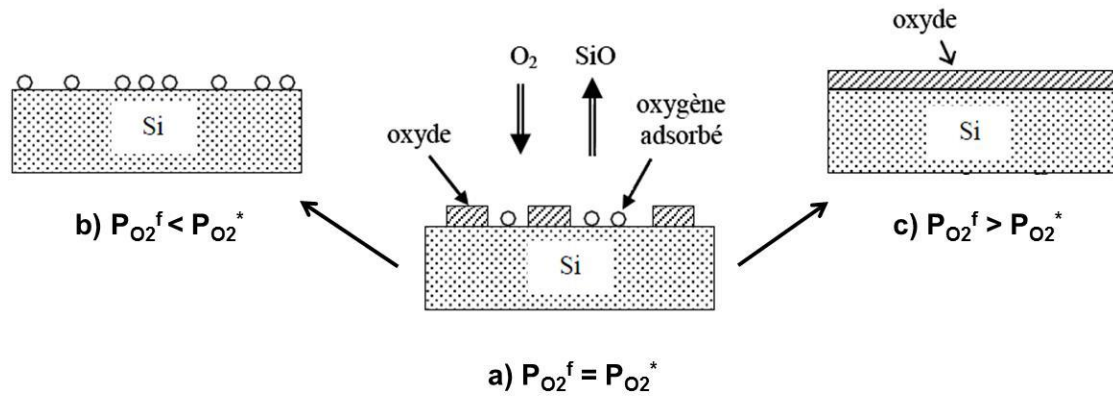


Figure II.4: Différents états d'oxydation possibles du Si à une température donnée. a) la pression partielle d'oxygène dans le four $P_{O_2}^*$ correspond à la pression partielle de transition entre oxydation active et passive du Si ; b) la surface de Si contient des atomes d'oxygène adsorbés, mais ne présente pas de couche d'oxyde continue ; c) le Si est oxydé (film continu 3D à la surface) (D'après [HUGHET12]).

Les flux d'oxygène arrivant depuis le four vers la surface du substrat J_{O^+} et sortant de la surface du substrat J_{O^-} , principalement sous la forme de $[SiO]$ (Figure II.4), sont donnés sous atmosphère et sous vide par les équations II.12 et II.13 :

Régime diffusif (sous atmosphère)

$$J_{O^+} = 2 \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{(P_{O_2}^* - P_{O_2}^{eq})}{\delta} = 2 \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{P_{O_2}^*}{\delta}$$

$$J_{O^-} = \frac{D_{SiO}}{RT} \frac{P_{SiO}^{eq}}{\delta}$$

Régime moléculaire (sous vide)

$$J_{O^+} = 2 \frac{\alpha P_{O_2}^*}{\sqrt{2\pi RT M_{O_2}}} \quad (II.12)$$

$$J_{O^-} = \frac{\alpha P_{SiO}^{eq}}{\sqrt{2\pi RT M_{SiO}}} \quad (II.13)$$

Où D_{O_2} et D_{SiO} sont les coefficients de diffusion respectivement de O_2 et de SiO dans le gaz et le rapport $D_{SiO}/D_{O_2} = 1,62$ (valeur donnée par [JACOBSON93]), et δ est l'épaisseur de la couche limite dans le gaz (δ_{SiO} et δ_{O_2} sont supposées égales) (voir Figure II.5). M_{O_2} et M_{SiO} sont les masses molaires de O_2 et SiO et α est le coefficient d'évaporation pris égal à 1.

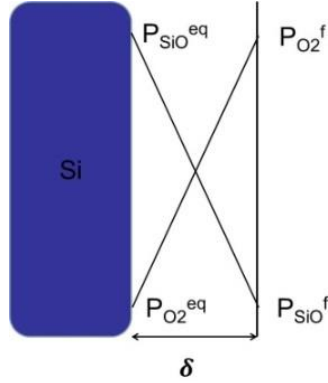


Figure II.5: Schéma illustrant la variation de la pression partielle $[O_2]$ et de $[SiO]$ dans la couche limite sous atmosphère.

L'état en surface de Si est supposé stationnaire, ce qui implique :

$$J_{O_2}^- = J_{O_2}^+ \quad (II.14)$$

En substituant les équations (II.12) et (II.13) dans l'équation (II.14), on obtient :

Régime diffusif (sous atmosphère)

$$P_{O_2}^* = \frac{D_{SiO}}{2D_{O_2}} P_{SiO}^{eq}$$

$$P_{O_2}^* = 0.8 P_{SiO}^{eq}$$

Régime moléculaire (sous vide)

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_{SiO}}{M_{O_2}}} P_{SiO}^{eq} \quad (II.15)$$

$$P_{O_2}^* = 0.4 P_{SiO}^{eq} \quad (II.16)$$

Les valeurs des pressions partielles $[SiO]$ et $[O_2]$ du four équivalentes à l'équilibre avec le SiO_2 sont exposées dans le tableau II.6 pour différentes températures de la gamme étudiée. D'après ce dernier tableau, il apparaît, par exemple, que $P_{SiO}^{eq}(900^\circ C) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$ équivalent à $P_{O_2}^*(900^\circ C) = 9 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ sous vide et $P_{O_2}^*(900^\circ C) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$ sous atmosphère.

En comparant les valeurs de $P_{O_2}^*$ avec les pressions partielles de $[O_2]$ que l'on peut atteindre dans le four suivant les différentes options de vide et d'atmosphère (Tableau II.4), il est possible de déterminer les conditions de réduction de la silice par la formation de SiO sur la gamme de température étudiée. Ainsi, les conditions atmosphériques devraient être satisfaisantes pour favoriser la réduction de la silice par la formation du sous-oxyde volatile SiO sous Ar BIP 2.5% H_2 ($P_{O_2}^f < P_{O_2}^*(900^\circ C) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$) et sous vide secondaire ($P_{O_2}^f < P_{O_2}^*(900^\circ C) = 9 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$) dès $900^\circ C$. En revanche sous vide primaire et sous Ar commercial, les conditions sont satisfaisantes au-dessus de $1000^\circ C$.

Ainsi la valeur limite de la pression partielle de $[O_2]$ que l'on peut fixer dans le four sans oxyder le substrat de Si ne correspond pas à la valeur de $P_{O_2}^{eq}$ (correspondant à la

pression de décomposition de la silice) qui est extrêmement faible ($P_{O_2}^{eq}(900^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-32}$ atm) et très difficile à obtenir expérimentalement. L'oxydation de la surface du Si est déterminée par la formation et le transport de monoxyde de silicium.

Toutefois dans la pratique, la désorption des différents constituants du four lors de la montée en température ou encore les micros fuites peuvent augmenter la valeur de PO_2 dans l'enceinte et il faudra prendre un soin particulier pour éviter la formation d'une couche épaisse de silice en surface de Si durant cette phase. En effet, pour des raisons cinétiques, la formation d'une couche épaisse de SiO_2 peut retarder voire même supprimer la désoxydation de Si prévue à plus haute température [MAILLIART08].

Pression partielle	Température (°C)				
	800	900	1000	1100	1200
P_{SiO}^{eq}	8×10^{-9}	2×10^{-7}	4×10^{-6}	4×10^{-5}	3×10^{-4}
$P_{O_2}^*$ sous vide	3×10^{-9}	9×10^{-8}	2×10^{-6}	2×10^{-5}	1×10^{-4}
$P_{O_2}^*$ sous atmosphère	6×10^{-9}	2×10^{-7}	3×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-4}

Tableau II.6 : Valeurs des pressions partielles de $[SiO]$ à l'équilibre avec le Si et de $[O_2]$ four correspondantes.

II.B Validation des conditions atmosphériques pour les solvants Zn et Sn par la méthode de la goutte posée

Afin de valider les conditions atmosphériques, les comportements des systèmes Zn/Si et Sn/Si sont caractérisés en étudiant la mouillabilité des solvants sur un substrat de Si en fonction de la température sous différentes atmosphères par la méthode de la goutte posée. La description du dispositif expérimental pour la visualisation des gouttes est reportée dans la partie IV.A de ce chapitre.

II.B.1 Méthode de la goutte posée et mouillage : Principe

La méthode de la goutte posée consiste à placer un morceau de métal solide de petite taille sur la surface d'un substrat plan, et à observer sa fusion ainsi que son étalement sur le substrat au cours d'un cycle thermique de fusion - solidification.

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide est caractérisée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple du système composé d'un liquide, d'un solide et de la phase vapeur. Si l'angle de contact est supérieur à 90° , le liquide est dit non-mouillant ; tandis que dans le cas contraire, il est dit mouillant. Le mouillage est parfait dans le cas où l'angle de contact est nul (Figure II.6).

II.B.1.a Mouillage non réactif

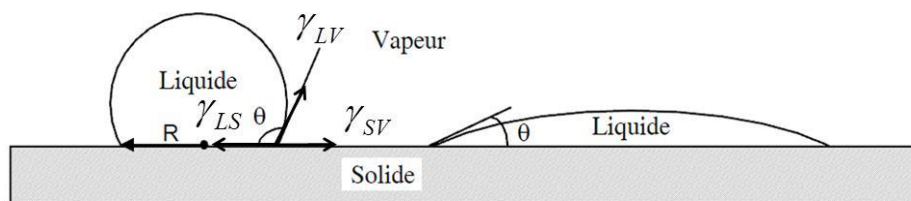


Figure II.6 : Définition d'un liquide non mouillant (à gauche) et mouillant (à droite).

A l'équilibre, l'angle de contact, formé par un liquide sur la surface d'un solide (idéal) plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif, est relié aux deux tensions superficielles solide-vapeur γ_{SV} et liquide-vapeur γ_{LV} et à la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} par la relation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{II.17})$$

L'angle de Young peut aussi être exprimé en fonction du travail d'adhésion W_a , qui rend compte des interactions à l'interface commune entre le liquide et le solide.

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{II.18})$$

On peut définir le travail de cohésion W_c du liquide qui rend compte des interactions au sein de celui-ci :

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (\text{II.19})$$

En combinant l'équation de définition du travail d'adhésion (II.18) et l'équation de Young (II.17), on retrouve l'équation de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (\text{II.20})$$

Cette équation montre que le mouillage peut être compris comme une compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide, qui favorisent le mouillage, et les forces de cohésion du liquide qui agissent dans le sens opposé.

Les métaux fondus sont des liquides à forte cohésion, et donc à énergie de surface élevée (γ_{LV} de l'ordre de 1 J.m^{-2} , à comparer aux tensions superficielles des liquides « basses températures » qui vont de $0,01$ à $0,1 \text{ J.m}^{-2}$).

Afin d'obtenir un bon mouillage d'un métal liquide sur un substrat ($\theta < 90^\circ$), celui-ci devra, d'après l'équation (II.20), développer avec le substrat des interactions fortes. Dans le cas contraire (interactions faibles : forces de Van der Waals), nous aurons $W_a \ll \gamma_{LV}$ et donc $\cos \theta \ll 0$ ce qui implique $\theta \gg 90^\circ$.

Ceci est notamment le cas pour les métaux liquides non réactifs sur un substrat en carbone (Sn, Cu, etc.) pour lesquels les angles de contact sont de l'ordre de 120° à 140° [EUSTATHOPOULOS99].

II.B.1.b Mouillage réactif

Dans un système du type métal liquide/solide, on peut distinguer deux grands types de réactivité (et donc deux types d'étalement réactif) : la simple dissolution du solide dans le liquide, et la formation d'un composé par réaction chimique entre le liquide et le solide (Figure II.7). Ces deux types d'étalement réactif sont généralement précédés par une étape d'étalement non réactif avec $t_{et} \approx 10^{-2}$ s [EUSTATHOPOULOS99].

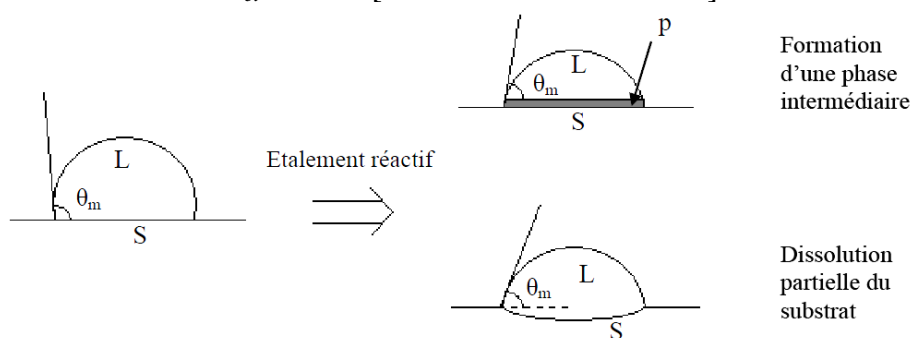


Figure II.7 : Schéma de principe de l'étalement réactif dans deux configurations : mouillage avec formation d'un nouveau composé, le produit de réaction p, et mouillage dissolutif.

La dissolution peut affecter le mouillage de deux façons différentes. Tout d'abord l'élément dissout peut diminuer la tension de surface du liquide s'il est « tensioactif », c'est à dire si sa tension de surface est très inférieure à celle du liquide. Dans ce cas, même une légère dissolution (typiquement de l'ordre de 1%) peut avoir un effet sur le mouillage.

D'autre part la dissolution modifiera forcément la géométrie de l'interface solide/liquide, qui ne sera plus une interface plane, mais une interface incurvée. Dans ce cas l'angle macroscopique observé dans une expérience de mouillage (angle θ_m sur la figure II.7) est un angle de contact apparent. Il a été trouvé [PROTSENKO08] que la formation d'un cratère sous la goutte favorise le mouillage de façon substantielle (c'est-à-dire qu'il conduit à une augmentation de l'aire de contact solide-liquide) seulement dans les systèmes à solubilité élevée à l'état liquide (plusieurs dizaines de %). Ce type de mouillage sera donc observé dans le cas de nos systèmes métalliques et devra être pris en compte dans l'interprétation des résultats.

II.B.2 Cas du système Zn-Si

Le premier solvant étudié dans le cadre de l'EPLES du Si est le Zn pour les raisons explicitées dans le dernier paragraphe du choix des solvants (partie I.B de ce chapitre) et concernant les travaux de Brizé et al. [BRIZE11]. Les expériences de gouttes posées avec le Zn ont été réalisées, avant l'étude thermodynamique, à 900°C sous flux Ar commercial avec 2,5% H_2 à pression atmosphérique. L'observation de l'angle de contact démontre que le liquide de Zn est non mouillant sur le substrat de Si (Figure II.8). Suite à l'étude thermodynamique précédente, les auteurs ont conclu à une ré-oxydation du Si dans les conditions atmosphériques du four, malgré la préparation de surface préalable aux

expérimentations. En effet, l'utilisation du gaz Ar commercial avec 2.5% H_2 à pression atmosphérique est suffisante pour travailler dans une atmosphère réductrice dès 800°C pour le Zn (réduction par l'hydrogène) mais insuffisante pour travailler dans une atmosphère réductrice à 900°C pour le Si (réduction par le monoxyde de silicium). Il faut travailler au-dessus de 1000°C.

Remarque: L'oxydation partielle du substrat de Si est en partie due à la désorption des différents constituants du four lors des cycles de rinçages et de la montée en température dans l'enceinte.



Figure II.8 : Goutte de zinc liquide sur un substrat poli de silicium monocristallin (111) à 900°C sous flux d'Ar/2.5% d' H_2 BIP à pression atmosphérique.

Suite à ces résultats plusieurs solutions sont envisageables :

Tout d'abord, il est possible d'augmenter la température de fonctionnement (au-dessus de 1000°C) ou d'augmenter la pureté du gaz hydrogéné (ex : utiliser le gaz Ar BIP 2,5% H_2 : atmosphère réductrice pour le Si à partir de 900°C) afin de retrouver des conditions atmosphériques réductrice. Cependant, l'évaporation du Zn qui est déjà incontrôlable à 900°C. Il est nécessaire de travailler sous pression (> 1 bar) pour contrôler le flux d'évaporation, ce qui n'est pas possible avec le bâti expérimental [BRIZE11].

Ensuite, il est possible d'abaisser la température à condition d'ajouter d'autres solvants pour augmenter la mouillabilité et réduire l'oxyde natif. C'est le choix vers lequel se sont dirigés Khukhryanskii et Shi [KHUKHRYANSKII92, SHI93] (voir chapitre I, partie III.C.6)

Par exemple, Shi et al., ont montré que l'épitaxie du Si par évaporation du Zn sur un substrat de verre à 750°C conduisait à une couche non homogène et partiellement adhérente sur le substrat composé de plusieurs agglomérats de Si avec une taille de grains faible. Suite à ces résultats, ils ajoutent de l'Sn et de l'Al dans leur bain pour contrôler l'évaporation du solvant et augmenter la mouillabilité respectivement ; et obtiennent des couches de Si polycristallin épitaxiées avec une taille de grains 5 à 30 fois plus importante. Cependant, l'utilisation de systèmes ternaires ou quaternaires nécessite une étude thermodynamique plus complexe pour déterminer, par exemple, la variation de la solubilité du Si en fonction de la température et de la composition en solvants métalliques [ABDO07].

Ainsi, la dernière solution a été de se réorienter vers un autre solvant. L'étude s'est redirigée vers les trois autres solvants sélectionnés en commençant par l'Sn, largement utilisé en EPL, dont le contrôle de l'évaporation est réalisé sous vide secondaire pour des températures supérieures ou égales à 900°C compatible avec les conditions atmosphériques permettant la réduction de la silice.

II.B.3 Cas du système Sn-Si

L'Sn est le solvant le plus utilisé pour l'épitaxie du Si par EPL, mais l'enceinte est généralement sous atmosphère hydrogénée (100%H₂). Suite aux résultats avec le système Zn-Si, la mouillabilité du Sn sur un substrat Si est vérifiée expérimentalement sous vide primaire, vide secondaire et sous une atmosphère hydrogénée diluée avec 2,5% d'hydrogène.

D'après l'étude thermodynamique, l'utilisation d'un gaz ArBIP avec 2,5% d'H₂ devrait être suffisante pour travailler sous une atmosphère réductrice dès 800°C pour le Sn; et la réduction de la silice par la formation du monoxyde de Si est possible à partir de 900°C sous vide secondaire et 1000°C sous vide primaire.

Afin de valider les calculs thermodynamiques et déterminer les conditions pour lesquelles l'état de surface du Si est optimal pour une mouillabilité élevée de l'Sn ; des manipulations de gouttes posées ont donc été réalisées. L'évolution de l'angle de contact de Sn sur le substrat de Si est étudiée en fonction de la montée en température du système (30°C.min⁻¹) sous différentes conditions atmosphériques (Figures II.9 et II.10) et de rinçages de l'enceinte :

- Cycle de chauffe sous vide secondaire (4 10⁻⁸ atm) après une purge de l'enceinte à température ambiante et à 300°C avec un gaz Ar/H₂ (2,5%),
- Cycle de chauffe sous flux Ar/H₂ (2,5%) (0,5 st.l.min⁻¹, 3 10⁻² atm) après une purge de l'enceinte à température ambiante et à 300°C avec un gaz Ar/H₂ (2,5%),
- Cycle de chauffe sous vide primaire (8 10⁻⁶ atm) après une purge de l'enceinte à température ambiante et à 300°C avec un gaz Ar/H₂ (2,5%),
- Cycle de chauffe sous flux Ar/H₂ (2,5%) (0,5 st.l.min⁻¹, 3 10⁻² atm) après une purge de l'enceinte à température ambiante avec un gaz Ar/H₂ (2,5%),

D'après la figure II.10, après un rinçage adéquat de l'enceinte (purge de l'enceinte à température ambiante et à 300°C avec un gaz Ar/H₂ (2,5%)), la variation de l'angle de contact au cours de la montée en température peut être découpée en plusieurs domaines suivant les conditions atmosphériques :

- Aux températures inférieures à 830 +/- 10°C, l'angle de contact apparent est de 130° en moyenne pour un substrat Si d'orientation (111). A 850 +/- 10°C, l'angle de contact chute brutalement à 110° en moyenne. Cette transition pourrait correspondre à la désoxydation de l'oxyde natif d'Sn suivant la réaction : $< Sn > + < SnO_2 > = 2[SnO]$ (d'après [COLIN65]).
- En ce qui concerne le cycle de chauffe sous flux Ar/H₂ (2,5%), l'angle de contact diminue linéairement de 130 à 100° entre 500 et 850°C. Cette évolution correspond à la disparition progressive de l'oxyde natif d'Sn suivant la réaction : $< SnO_2 > + 2[H_2] = < Sn > + 2[H_2O]$.
- L'angle de contact apparent chute brutalement à 30° à 910 +/- 10°C (angle mouillant) sous vide secondaire et sous flux Ar/H₂ (2,5%) et à 970 +/- 10°C sous vide primaire. Ce type de transition correspond à la réduction de l'oxyde natif de Si par la formation de monoxyde de Si et les valeurs de températures expérimentales auxquelles opère cette réaction sont en adéquation avec les prévisions par le calcul thermodynamique.

D'autre part, lorsque les conditions de rinçage de l'enceinte ne sont pas optimales, la transition de l'angle de mouillage caractéristique de réduction de la silice n'a pas lieu (courbe noire de la figure II.10), et l'angle de contact reste non mouillant ($> 100^\circ$), signe de la présence de l'oxyde natif en surface du substrat.

Ainsi, par l'expérimentation, il est démontré qu'il est possible de travailler dès 910°C sous vide secondaire et/ou sous flux Ar/H_2 (2,5%) ; et dès 970°C sous vide primaire (sous réserve d'un bon rinçage de l'enceinte), ce qui est compatible avec la gamme de températures comprise entre 1050 et 1200°C pour la croissance du Si par EPLES avec un bain d'Sn (voir Chapitre III).

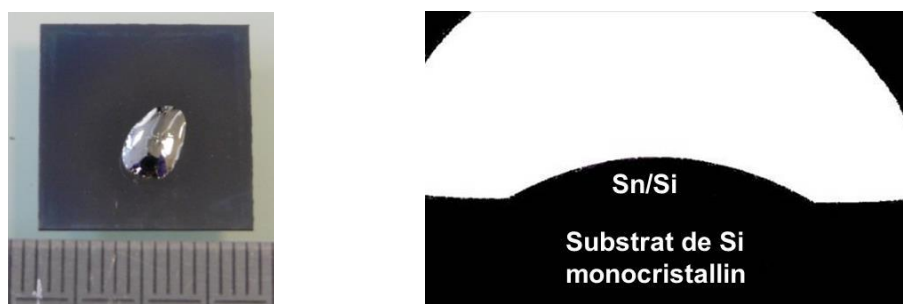


Figure II.9 : Goutte de Sn liquide sur un substrat de Si monocristallin à 1100°C sous vide secondaire.

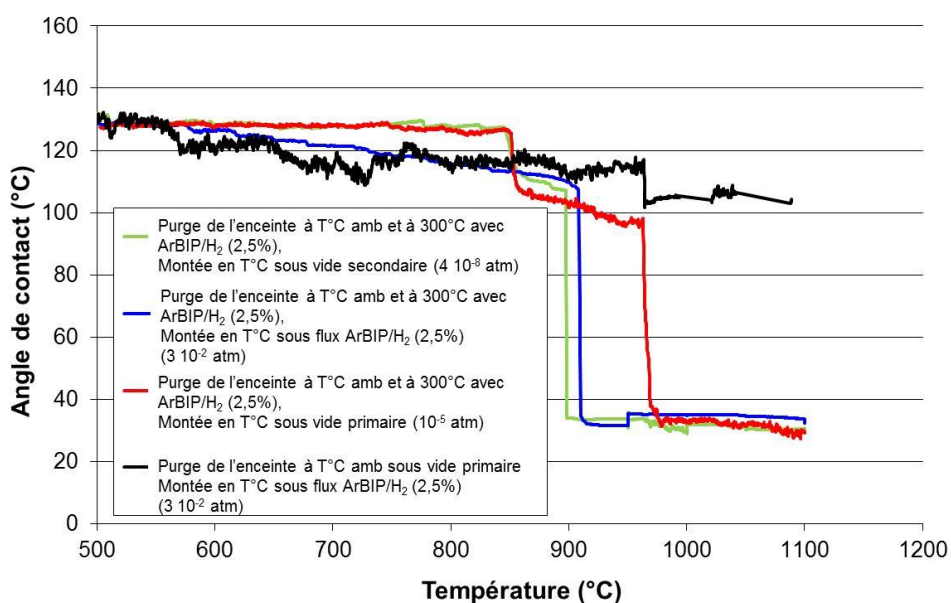


Figure II.10 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'étain liquide sur un substrat de Si monocristallin (111) lors de la montée en température à 1100°C dans des conditions atmosphériques différentes : sous vide secondaire (courbe bleue), sous vide primaire (courbe rouge) sous flux d' ArBIP/H_2 (2,5%) avec ou sans purge initiale de l'enceinte (courbes verte et noire).

II.C Conclusion sur le choix de l'atmosphère

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les conditions d'atmosphère, de température et de pression pour lesquelles il est possible d'assurer une atmosphère non oxydante pour le Si et les solvants avec le dispositif expérimental. Les calculs thermodynamiques démontrent que le choix des conditions atmosphériques est limité par la condition de réduction de la silice par le monoxyde de Si. Ainsi, l'EPLES du Si avec une mouillabilité élevée du solvant sur le substrat de Si sera garantie sous vide secondaire ou sous flux ArBIP avec 2,5% d'H₂ pour une température de fonctionnement égale ou supérieure à 920°C. Ces conditions atmosphériques ont été validées par l'étude de la mouillabilité du système Sn/Si par la méthode de la goutte posée. Les travaux préalables au début de la thèse ont mis en évidence la difficulté d'assurer une mouillabilité du Zn sur substrat Si avec le dispositif expérimental sous Ar commercial avec 2,5% d'H₂ et de contrôler le flux d'évaporation du Zn [BRIZE11].

Ainsi, dans le cadre de cette thèse, l'étude de la croissance du Si par EPLES a été limitée autour des trois autres solvants sélectionnés : Sn, In et Cu.

III Choix du creuset

III.A Les critères de sélection

Le choix du creuset est important et intimement lié au choix du solvant. Celui-ci doit être choisi en fonction de sa réactivité liée aux conditions de croissance (type de chauffage, température, pression et durée du procédé) [CAPPER07].

Le choix du creuset repose donc sur des critères présentés dans le tableau II.7 et détaillés dans les paragraphes suivants. Les propriétés les plus importantes du creuset incluent la faible mouillabilité et la faible réactivité du bain M-Si avec le creuset, ainsi que la faible contamination à partir du creuset du bain M-Si et du Si cristallisé.

N°	Propriétés
1	Faible mouillabilité du bain M-Si avec le creuset
2	Faible réactivité du bain M-Si avec le creuset et faible tendance à s'infiltrer dans le creuset
3	Faible contamination du bain M-Si et du substrat Si par le creuset
4	Possibilité de séparer le bain M-Si et le creuset
5	Conductivité électrique élevée en cas de chauffage par induction
6	Disponibilité du creuset à haute pureté, à faible coût

Tableau II.7 : Propriétés d'un creuset idéal pour l'EPLES du Si.

La mouillabilité du solvant saturé en Si sur le creuset doit être faible afin de limiter l'interface d'échange entre le bain et le creuset. Dans ce cas précis, c'est lié à l'affinité que vont avoir le Si et le solvant avec le matériau composant le creuset. Or, la mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact formé à la ligne triple du système composé d'un liquide,

d'un solide et de la phase vapeur (voir partie II de ce chapitre). Dans le tableau II.8, sont réunies les valeurs des angles de contact de Si liquide et des métaux liquides étudiés (Sn, In et Cu) avec différents matériaux céramiques utilisés généralement pour le creuset en EPL du Si.

Le Si liquide a une forte affinité pour les éléments légers comme le carbone, l'oxygène. Pour cette raison, les interactions développées entre le Si et la quasi-totalité des solides réfractaires sont des interactions chimiques. Ceci explique pourquoi les angles de contact formés par Si sur différents substrats réfractaires sont, en général, proches ou inférieurs à 90° (graphite, SiC, SiO₂, Al₂O₃). Au contraire, les métaux liquides développent des interactions faibles avec les solides réfractaires et les angles de contact formés par les métaux liquides sont en général compris entre 120 et 150° (Tableau II.8).

La réactivité du solvant et du Si dissous doivent être « relativement » faible avec le creuset. Elle doit être négligeable devant la cinétique de croissance du Si épitaxiée. En d'autres termes, la consommation du Si par le creuset doit être négligeable devant la sursaturation du bain créée par l'évaporation du solvant. Ce point est étudié au chapitre IV dans le cas d'un creuset en graphite (partie I.C).

Substrat	θ_m			
	Si (1414°C)	Sn (1100°C)	In (800°C)	Cu (1100°C)
Graphite	10°- 30°**	130 -150°	130 (800°C)	140°
SiC	45 - 50°*	130 - 150 °	130 (800°C)	140°*
SiO ₂	80 - 90°	125°*	124°	128°*
Al ₂ O ₃	80 - 90°	125°	124°	128°
BN	105 - 145°*	135 - 150°	135 - 150°	135 - 150°

Tableau II.8 : Angles de contact du Si liquide et des métaux liquides purs sur différents substrats céramiques (données [EUSTATHOPOULOS99]). * mouillage réactif marqué ; ** dépend de la porosité du graphite.

La solubilité du ou des éléments du creuset dans le bain métallique et dans le silicium solide doivent être faibles. En effet, comme vu dans la partie I.A de ce chapitre, certaines impuretés peuvent agir comme des centres de recombinaison ou comme des dopants, réduisant ainsi la durée de vie des porteurs minoritaires ou modifiant la résistivité visée.

Il faut séparer ou enlever facilement le bain métallique du creuset pour le réutiliser. Le cas idéal est rencontré lorsque le contact entre le bain métallique et le creuset et non mouillant et qu'il n'y a pas d'adhésion du bain. Une opération de démoulage est alors suffisante. Dans le cas contraire, une attaque chimique (HCl/HNO₃ 50 :50) permet de dissoudre le métal en solution. Dans le cas des solvants métalliques à faible température de fusion (Sn et In), il est également possible de fondre le métal à 300°C et de le verser dans un autre contenant.

Le creuset doit être conducteur si possible dans le cas d'un chauffage par induction. En effet, la profondeur de pénétration du champ électromagnétique est caractérisée par l'effet de peau, inversement proportionnelle à la conductivité électrique du matériau (ces notions sont détaillées dans la partie IV de ce chapitre). Cette profondeur de pénétration doit être la plus faible possible afin de concentrer les lignes de courants induits dans le creuset et éviter le brassage électromagnétique du bain qui peut conduire à des mouvements de convections inhomogènes dans le bain.

III.B Réactivité du système Sn-Si avec différentes nuances de creuset

La plupart des creusets utilisés pour l'EPL du Si sont réalisés en graphite de haute densité (taille des particules 4 μ m) [CAPPER07]. En effet, ce matériau présente l'avantage de ne pas introduire d'impuretés dopantes dans le système. Cependant d'autres matériaux peuvent être utilisés tel que la silice fondue, le nitrure de bore (BN) ou l'alumine (Al₂O₃). Une étude sur la réactivité du système Sn-Si à 1170°C (bain Sn-2,6%*m*Si) avec les creusets en graphite, en Al₂O₃ et en BN a été réalisée. La température de travail a été choisie en fonction du modèle cinétique de croissance par EPLES développé dans le chapitre III. En effet, à 1170°C, le modèle prédit une vitesse de croissance de 26 μ m/h pour l'EPLES du Si par évaporation de l'Sn. Les creusets en silice fondue ont été écartés de cette étude car l'Sn favorise fortement la dévitrification de la silice dès 1000°C [KARIM95] ce qui fragilise le creuset et entraîne une défaillance mécanique pendant le cycle de croissance, rendant les creusets non réutilisables.

III.B.1 Le graphite

L'étude de réactivité avec le graphite a été réalisée avec un bain Sn-2,6*m*%Si à 1170°C et différentes nuances de graphite. Malgré la faible composition du bain en Si, les observations MEB de la coupe transversale du bain et du creuset révèlent une infiltration réactive du bain dans les pores du graphite (Figure II.11 a) et b)). Les analyses EDX montrent la formation de SiC à l'interface entre le bain et les pores infiltrés.

De nombreux travaux concernent l'étude de la réactivité des alliages Si-métal avec le graphite (Al-Si [CALDERON10], Ni-Si [VOYTOVYCH08]). Ces travaux démontrent que l'infiltration est gouvernée par la formation de SiC au niveau de la ligne triple graphite-bain M-Si-gaz. Le mécanisme et la cinétique de formation du SiC sont détaillés par Voytovych et al. et le modèle cinétique développé peut être appliqué à tous les alliages métal-Si ([VOYTOVYCH12] voir aussi [YANG00]).

En ce qui concerne les travaux sur l'infiltration réactive des alliages Ni-Si dans des préformes de carbone, les résultats expérimentaux montrent aussi que la vitesse d'infiltration varie linéairement avec le temps, augmente fortement avec la température et faiblement avec la composition en Si dissous dans le métal, ce qui explique que même pour une très faible quantité de Si dans le bain (cas du Sn-Si), la réactivité est importante.

L'infiltration du bain Sn-Si à 1170°C est étudiée en fonction du temps et de la densité du graphite. Les résultats sont exposés sur la figure II.12 et démontrent également que l'infiltration réactive du bain Sn-Si varie linéairement avec le temps. Comme pour les autres métaux, on peut supposer que l'infiltration est limitée par la réaction de formation de SiC sur les parois des pores au front d'infiltration. D'autre part, l'infiltration semble sensiblement moins importante pour une structure de graphite plus dense ; ce résultat est également mis en évidence par Calderon et al. [CALDERON10].

Suite à ces résultats, deux revêtements en carbone pyrolytique, avec une structure de graphite dense, sont testés dans le but de limiter l'infiltration et la réactivité du bain avec le creuset. La réactivité du bain Sn-Si à 1170°C est étudiée sur deux creusets provenant de deux fournisseurs différents (Figure II.11 c) et d)). Les résultats montrent que le revêtement du fournisseur GRAPHITEC ne constitue pas une barrière efficace à l'infiltration réactive du bain Sn-Si. En effet, comme observé sur la figure II.11 c), la totalité du revêtement a réagi avec le bain en formant du SiC et l'infiltration se poursuit au-delà de la couche barrière dans certaines zones. Au contraire, le revêtement du second fournisseur permet de limiter la réactivité du bain Sn-Si à l'interface revêtement-bain puisqu'il n'y a pas d'infiltration du revêtement, comme observé sur la figure II.11 d).

En termes de méthode d'élaboration, la différence entre ces deux revêtements réalisés par CVD n'est pas connue, il est supposé que la structure du carbone pyrolytique moins dense déposé par le fournisseur GRAPHITEC soit liée à la température du procédé.

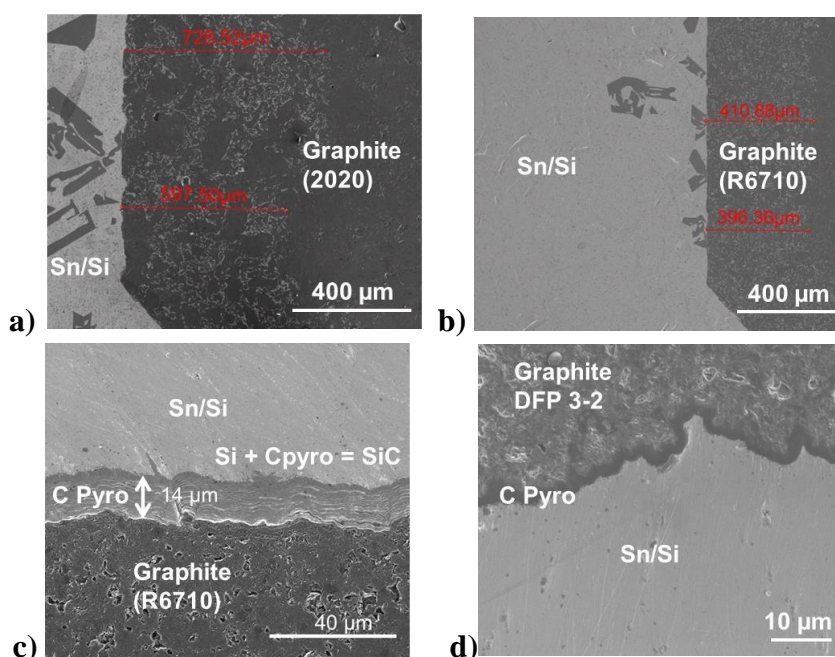


Figure II.11 : Observation MEB en coupe transversale de l'interface d'un bain Sn-Si avec différentes nuances de graphite revêtu ou non de carbone pyrolytique. a) graphite (2020), b) graphite (R6710), c) graphite (R6710) revêtu carbone pyrolytique (fournisseur GRAPHITEC), d) graphite (DFP 3-2) revêtu carbone pyrolytique (fournisseur POCOGRAPHITE). Solvant saturé en Si à 1170°C pendant 5h.

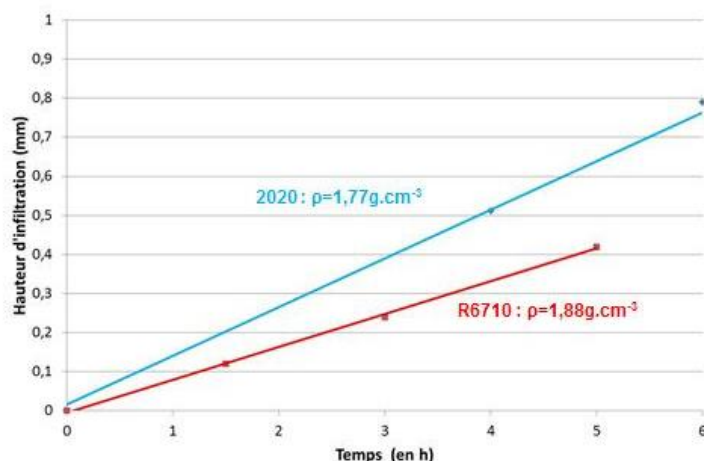


Figure II.12 : Profondeur d'infiltration d'un alliage Sn-2,6%Si à 1170°C dans un creuset en graphite poreux en fonctions du temps et de la densité du graphite.

En conclusion de cette partie, l'infiltration des creusets en graphite par l'alliage Sn-Si est contrôlée par la formation du SiC. L'infiltration est d'autant plus importante que le graphite est poreux, d'où l'utilisation d'un revêtement en carbone pyrolytique dense en surface pour limiter l'infiltration. Ces résultats sont conformes aux travaux de Voytovych et al [VOYTOVYCH08]. Ces mêmes auteurs ont montré, dans le cas de Ni-Si, que l'infiltration augmente non seulement linéairement avec le temps mais aussi avec la température et la concentration en Si dans le solvant. En conséquence pour de faibles températures de fonctionnement suivant le solvant étudié, un graphite poreux peut convenir. En revanche, si la température du bain permet la formation du SiC, alors il est impératif d'utiliser un creuset avec un revêtement dense en carbone pyrolytique.

D'autre part, pour valider définitivement l'emploi d'un creuset en graphite, il faut déterminer si la consommation du Si due à la réactivité du bain Sn-Si est négligeable devant la réaction de croissance de Si par EPLES pour chacun des solvants utilisés. Si ce n'est pas le cas, alors il sera très difficile de prévoir la cinétique de croissance expérimentalement. Cette discussion, nécessitant tout d'abord la description et la modélisation du procédé d'EPLES, sera traitée dans le chapitre IV.

III.B.2 Nitrure de bore et alumine

L'utilisation d'un creuset BN ou Al_2O_3 peut également être une alternative au creuset en graphite. En effet, le Si et les métaux liquides présentent peu d'affinités avec ces deux matériaux (Tableau II.8), ce qui explique le caractère non mouillant du bain Sn-Si avec ces deux creusets à 1170°C.

L'étude expérimentale de la réactivité du bain Sn-Si a montré que le bain Sn-2,6%Si à 1170°C n'adhère pas au creuset en BN et qu'il n'y a pas d'infiltration du bain dans le creuset (Figure II.13). Drevet et Eusthatopoulos ont étudié la réactivité du Si liquide avec un creuset en BN. Cette réactivité est très faible et se caractérise par une faible dissolution du creuset et la formation de Si_3N_4 suivant la réaction [DREVET12]:



Les auteurs attestent que la réactivité est faible car ils n'observent pas de couche résultant d'une réaction continue à l'interface entre le bain liquide et le BN. Cependant les interactions entre le Si liquide et le B sont très fortes et l'on retrouve une centaine de ppm de B dissous dans le Si ce qui modifie significativement les propriétés du Si et le rend inutilisable pour des applications PV.

En ce qui concerne la pollution des couches de Si par réactivité du bain Sn-Si, la concentration de B est mesurée dans une couche épitaxiée, réalisée à partir d'un bain Sn-2,6m%Si à 1170°C après 4 h de croissance. Les analyses GDMS (voir Annexe C pour le détail de la technique) indiquent une concentration de B, dans le Si déposé par EPLES, variant de 4 à 44 ppm massique, soit $6,0 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³ à $6,0 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻³. Cette concentration est trop élevée pour l'application PV visée.



Figure II.13 : Photographie d'un bain Sn-Si sur un substrat Si d'orientation (111) à gauche, et d'un creuset en BN à droite (nuance HIP/ fournisseur MCSE) après manipulation (bain Sn-2,6m%Si à 1170°C après 4 h de croissance).

Concernant l'étude expérimentale de la réactivité du bain Sn-Si avec l'Al₂O₃, le bain adhère au bain métallique, ce qui est caractéristique d'une réactivité chimique. Les mêmes auteurs, Drevet et Eusthatopoulos, ont étudié la réactivité du Si liquide avec un creuset en Al₂O₃ [DREVET12]. Cette réactivité est très faible et se caractérise par une faible dissolution du creuset dans le bain à l'interface liquide-solide suivant la réaction :



Lorsque la teneur en oxygène dissous selon cette réaction est plus élevée que la teneur correspondant à l'équilibre Si-SiO₂, il y a également formation de silice suivant la réaction :



D'après la réaction (II.22), si l'oxygène dissous est évacué (par flux d'Ar ou sous vide), la réaction de dissolution est déplacée et le bain se retrouve de plus en plus pollué en Al. Les interactions entre le Si liquide et l'Al étant fortes, la concentration d'Al est mesurée dans une couche épitaxiée, réalisée à partir d'un bain Sn-2,6m%Si à 1170°C après 4 h de croissance. Les analyses GDMS indiquent une concentration d'Al dans la couche active de 10 ppm massique, soit $5,0 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³. Cette concentration est également trop élevée pour l'application PV visée.

Bien que l'utilisation d'un creuset en BN ou en Al₂O₃ contamine les couches déposées par EPLES, ces creusets présentent les avantages suivants : ils sont non mouillants et leur

réactivité avec le bain est faible. En ce qui concerne le BN, il n'y a pas d'adhésion entre le bain Sn-Si et le creuset, ce qui rend le creuset réutilisable. Ainsi ce creuset peut permettre une caractérisation plus aisée, notamment pour le bilan des masses du système (masse du solvant évaporé, masse de Si dissous dans le bain, masse de Si déposé). Il sera donc retenu pour les expériences visant à la compréhension du procédé (cinétique d'évaporation, dissolution du substrat et cinétique de croissance).

III.C Conclusion sur le choix du creuset

L'étude sur le choix des creusets a permis de mettre en évidence l'infiltration réactive des alliages M-Si avec le graphite par la formation de SiC. Pour limiter l'infiltration et la réactivité du Si dissous dans le bain avec le creuset en graphite, deux solutions sont envisageables : diminuer la température du bain au détriment de la cinétique de croissance, d'une part, et de la désoxydation du Si, d'autre part (compromis à trouver) ; ou déposer un revêtement dense en carbone pyrolytique et limiter la réactivité du bain en surface du creuset.

Une autre alternative est de choisir un autre matériau moins réactif avec le Si tel que le BN ou l'Al₂O₃. Cependant la contamination des couches épitaxiées par ces creusets est trop importante par rapport au type d'applications visées. Dans le cas du BN, la contamination en B dans la couche Si épitaxiée s'élève à 4 - 44ppmw (tableau II.9). Mais ces creusets, et plus particulièrement le BN qui n'adhère pas au bain, permettent une caractérisation plus aisée des transferts de masse dans le système et donc de comprendre les mécanismes de notre procédé (cinétique d'évaporation du solvant et de cristallisation du Si).

Ainsi, le creuset en graphite revêtu carbone pyrolytique est plus adapté pour l'étude des propriétés électriques des couches épitaxiées en fonction des conditions de croissance. En revanche, le creuset en BN est choisi pour la compréhension du procédé EPLES (voir chapitre IV partie II).

	Creuset	Graphite	Graphite revêtu C pyrolytique	Nitrure de Bore	Alumine
	Mouillabilité/ adhésion	mouillabilité élevée/ adhésion	mouillabilité élevée/ adhésion	mouillabilité faible/ non adhésion	mouillabilité faible/ adhésion
	Réactivité/ infiltration	Infiltration réactive et formation de SiC	Réactivité en surface et formation de SiC	Réactivité faible en surface et formation de Si ₃ N ₄	Réactivité faible en surface et formation de SiO ₂
Critères	Contamination dans la couche épitaxiée	impureté non dopante	impureté non dopante	Bore (4 - 44ppmw)	Aluminium (10 ppmw)
	Facile à séparer du bain	Par voie chimique	Par voie chimique	Par voie mécanique: démoulage	Par voie chimique
	Couplage avec le chauffage à induction	oui	oui	non	non

Tableau II.9 : Synthèse des caractéristiques des creusets pouvant être utilisés en EPLES et étudiés dans le cadre de cette thèse.

IV Conception du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est défini et conçu pour intégrer les systèmes d'études et contrôler les paramètres de croissance, qui vont permettre de comprendre la cinétique du procédé d'EPLES et de caractériser les propriétés structurales et électriques des couches épitaxiées.

IV.A Description du dispositif expérimental

Le bâti expérimental, utilisé pour la croissance de Si par EPL et EPLES (figure II.14-15) a été initialement développé et dimensionné pour l'étude de la rhéologie des mélanges Corium-béton à hautes températures [BARBE00]; puis utilisé pour des manipulations de gouttes posées visant à étudier les interactions entre le Si liquide et le graphite [ISRAEL09]. Les modifications apportées au dispositif pour l'adapter à l'EPLES du Si sont présentées.

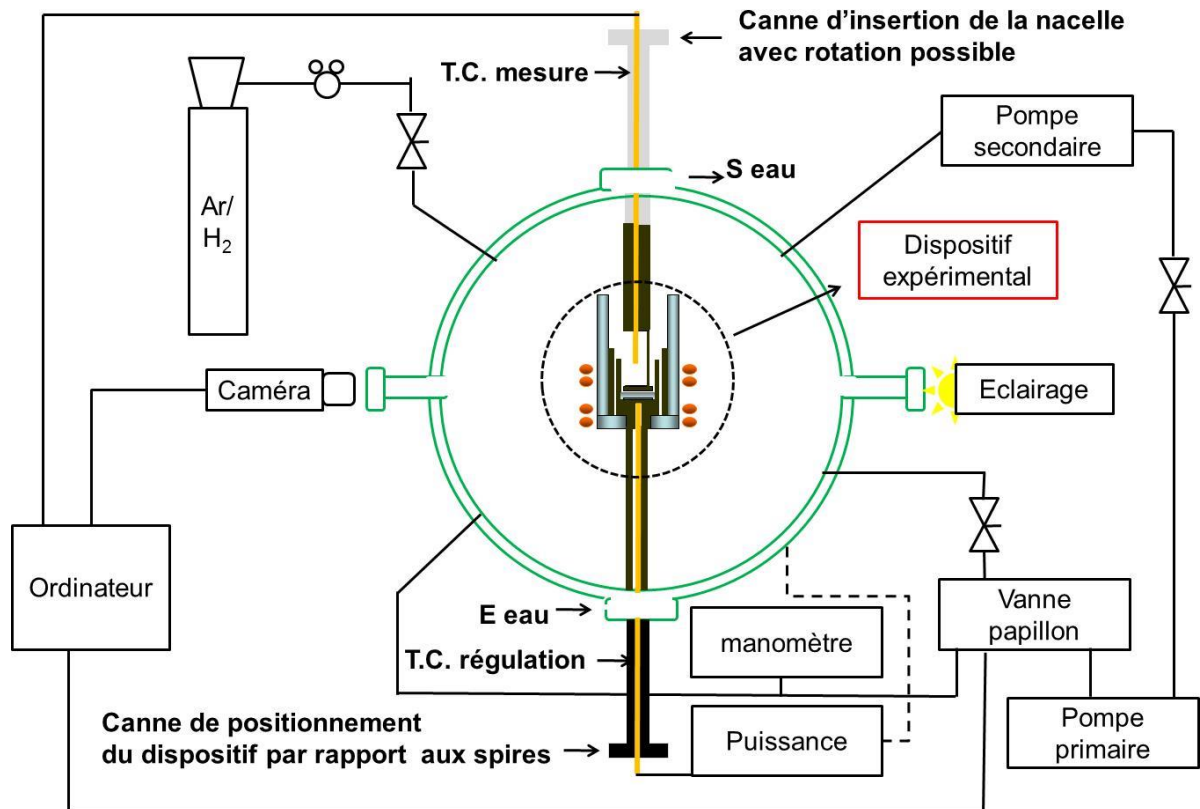


Figure II.14 : Schéma de principe du four Visco.

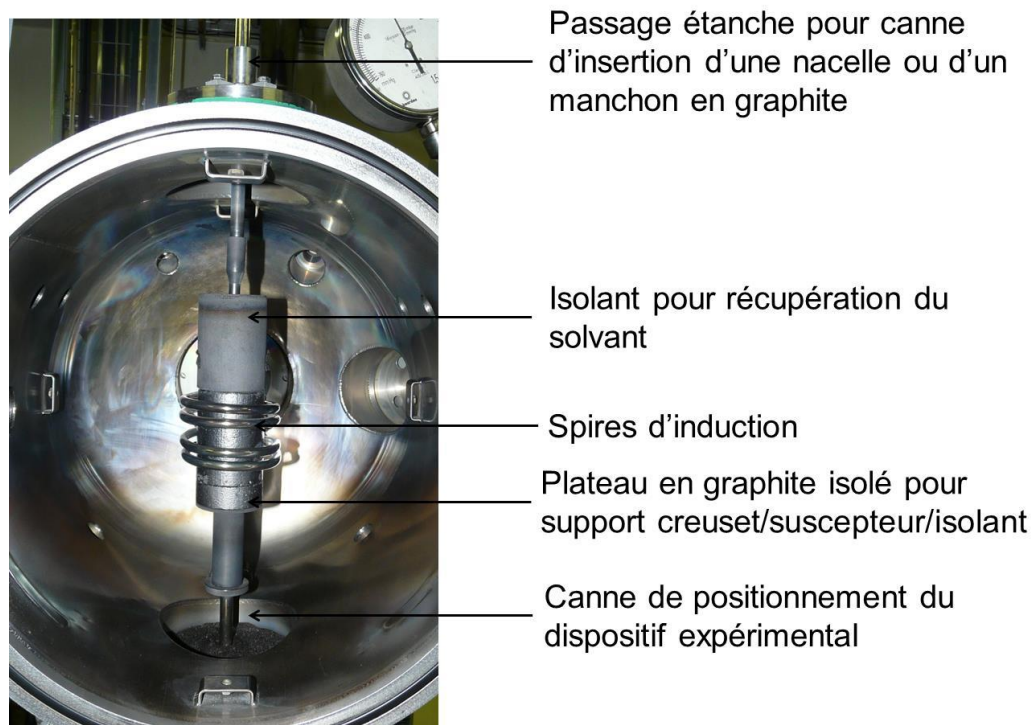


Figure II.15 : Photographie du dispositif expérimental.

IV.A.1 Description du bâti, distribution de gaz et pompage, et chauffage

Ce bâti comporte une enceinte cylindrique de 60 litres en acier inoxydable à double paroi permettant le refroidissement par circulation d'eau (Figure II.14). Ce corps est fermé à une extrémité par une porte circulaire (refroidie selon le même principe que l'enceinte) serrant des joints en viton qui assurent l'étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère.

Au centre du cylindre, des hublots permettent l'éclairage et la visualisation, par une caméra, des échantillons placés au centre du four sur un support en graphite dans le cas de manipulations de gouttes posées. Les mesures des angles de contacts, des surfaces et diamètres des gouttes peuvent être réalisées par traitement des images vidéo à l'aide du logiciel DSA 3 de la société KRUSS.

La pression de l'installation est gérée par un groupe de pompage qui se compose d'une pompe à palettes de $15,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ permettant d'atteindre un vide primaire minimum de 10^{-3} mbar et d'une pompe turbo moléculaire avec une vitesse de rotation $56000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$, permettant d'atteindre un vide secondaire minimum de 10^{-5} mbar dans l'enceinte (Figure II.14).

Une ligne de gaz d'Ar/H₂ (2,5%) de haute pureté avec un débit max de $0,5 \text{ std.l} \cdot \text{min}^{-1}$ est utilisé pour réaliser les cycles de purge de l'enceinte et pour limiter le flux d'évaporation du solvant pendant la phase de saturation du bain.

Une vanne papillon à régulation automatique est installée pour réguler la pression entre 10^{-2} et 30 mbar afin d'avoir la possibilité de travailler dans des conditions où le flux d'évaporation est limité.

Le chauffage est effectué par des spires à induction enroulées autour du porte échantillon et alimentées par un générateur CELES moyenne fréquence ($f=80\text{Hz}$) d'une puissance de 50kW (Tableau II.10) (Figure II.15). Il permet d'atteindre des températures de 1600°C .

Paramètres	Valeur (unité)
Diamètre int inducteur	73 (mm)
Hauteur inducteur	56 (mm)
Nombre de spires	4
Type de section	rond
Diamètre ext tube	8 (mm)

Tableau II.10 : Géométries des spires.

L'induction électromagnétique a pour particularité de générer la chaleur directement à l'intérieur du matériau à chauffer. Dans ce cas, il s'agit d'un ensemble de matériaux conducteurs composé d'un suscepteur et d'un creuset en graphite. Dans certaines manipulations, un suscepteur en MoSi_2 a également été utilisé (voir chapitre IV partie II). Les courants de Foucault induits dans le matériau à chauffer sont plus importants en périphérie qu'au cœur de l'objet. Il en résulte que la chaleur est principalement générée près de la paroi. L'effet de peau est caractérisé par la profondeur de pénétration, qui se définit comme l'épaisseur de la couche surfacique, noté δ , dans laquelle circule 87% de la puissance générée. Cette épaisseur de peau, fonction du matériau, est donnée par la relation :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_r \mu_0 \sigma f}} \quad (\text{II.24})$$

Avec μ_0 la permittivité magnétique du vide ($4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$), μ_r le coefficient de perméabilité magnétique égal à 1 pour les matériaux non magnétiques, σ la conductivité électrique du matériau considéré ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$), f la fréquence du générateur (Hz). L'épaisseur des parois du suscepteur (3 mm) et du creuset (2 mm) en graphite est choisie par rapport à la valeur de profondeur de pénétration.

matériau	δ (mm) (1100°C)
feutre	59
graphite	5
MoSi_2	3,1
Sn	1,5
In	1,3
Cu	0,8

Tableau II.11 : Epaisseur de peau pour différents matériaux, calculée pour une fréquence de 80 kHz à 1100°C .

Les pertes thermiques les plus importantes dans les conditions de pression et de température où nous travaillons sont d'origine radiative.

La méthode généralement utilisée pour limiter la perte thermique par rayonnement est d'interposer entre l'élément à chauffer et la spire un matériau de faible conduction thermique et de haute résistivité électrique. La forte résistivité électrique du matériau est nécessaire pour ne pas écranter le champ électromagnétique. L'isolant choisi est un feutre d'épaisseur 1 mm formé de fibres de graphite. Ce matériau est caractérisé par une porosité élevée et une densité faible et ses propriétés thermiques et électriques sont les suivantes : $\sigma \approx 909 \text{ } \Omega.m^{-1}$, $\lambda \approx 0.41 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$.

IV.A.2 Description du dispositif expérimental

Au cours de cette thèse, différentes configurations expérimentales ont été utilisées. Dans ce paragraphe, le dispositif expérimental présenté est celui qui a permis de mettre en évidence les paramètres influant sur la croissance de Si par EPLES. Il sert également de base de discussion pour le modèle au chapitre III et correspond au dispositif utilisé pour les expérimentations de la partie I du chapitre IV.

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure II.16 a) est donc développé pour faciliter la caractérisation morphologique et électrique des couches et permet l'élaboration de couches minces sur des substrats rectangulaire de 1,4 x 1,9 cm² plongés dans un bain métallique de hauteur 6 mm et retirés à la fin du cycle de croissance.

De plus, cette configuration est adaptée pour étudier la faisabilité de l'application PV du procédé EPLES. En effet, les étapes du procédé sont découpées de façon à ce que le substrat de croissance ne voie le bain que pendant la phase de croissance. Ainsi, la saturation du bain est réalisée avec un autre substrat. Et le retrait du substrat de croissance avant la phase de refroidissement permet une caractérisation plus simple de la surface de la couche épitaxiée.

En principe, la croissance d'une couche dopée peut être réalisée en ajoutant des éléments dopants dans le bain métallique. Ainsi, il est possible de caractériser la résistivité, la mobilité des porteurs majoritaires et minoritaires et la durée de vie des couches épitaxiées en fonction du choix de dopage pour le substrat (voir chapitre I).

Enfin, la calibration du profil de température vertical dans le bain liquide est effectuée pour différentes positions du dispositif par rapport aux spires. Les résultats sont reportés sur la figure II.16 b). En fonction de la position par rapport aux spires, il est possible de générer un gradient positif ou négatif dans le bain liquide. L'influence du gradient dans le bain est étudiée dans la partie I du chapitre IV.

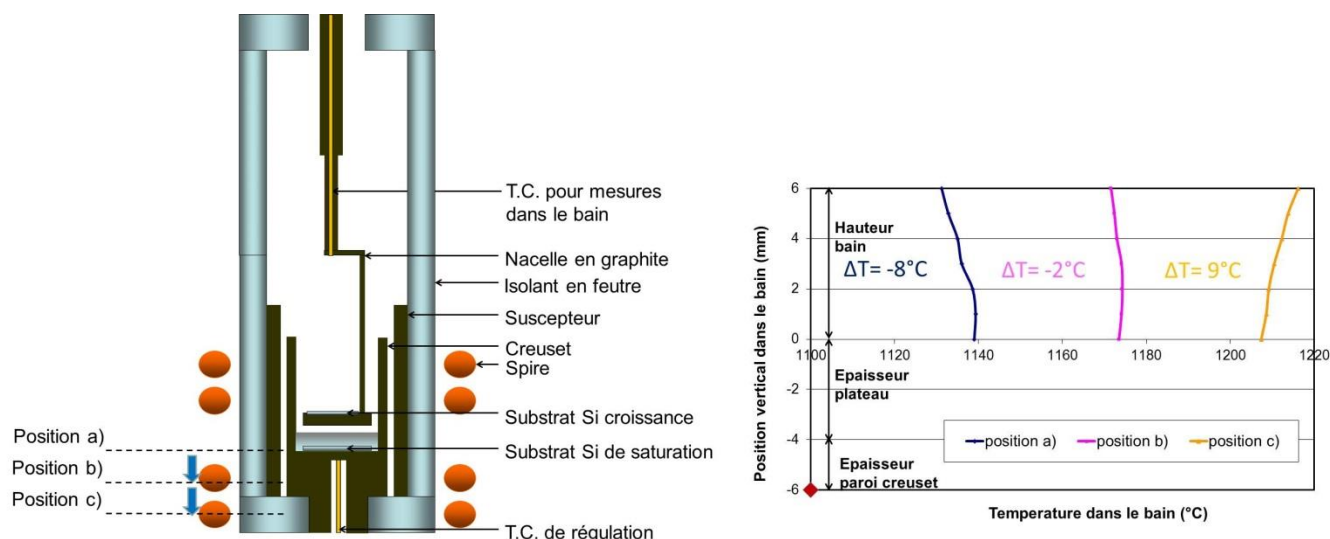


Figure II.16 : a) schéma du dispositif expérimental. b) profils de température dans le bain pour différentes positions du creuset par rapport aux spires d'induction et pour une température de consigne de 1100°C. La position a) correspond à la représentation schématique du dispositif. Les positions b) et c) sont décalées vers le bas d'1 cm et de 2 cm respectivement.

IV.B Le procédé d'épitaxie

Dans cette partie, un mode opératoire est détaillé pour le nettoyage des pièces composant le réacteur, des substrats de Si et des bains métalliques. Puis, le protocole expérimental pour l'élaboration de couches minces Si par EPLES est présenté.

IV.B.1 Dégazage du four et nettoyage du solvant et des substrats

La désorption des éléments contenant de l'oxygène peut entraîner, en présence des pièces graphite et feutres en carbone, la formation de monoxyde de carbone (CO). Par réaction avec la surface du Si, le CO peut former une couche de SiC par la réaction suivante :



Expérimentalement, l'absence de procédures de dégazage conduit à la formation d'une couche de SiC, localisée sur des zones non dissoutes du substrat, qui empêche la germination et la croissance par épitaxie du Si (Figure II.17).

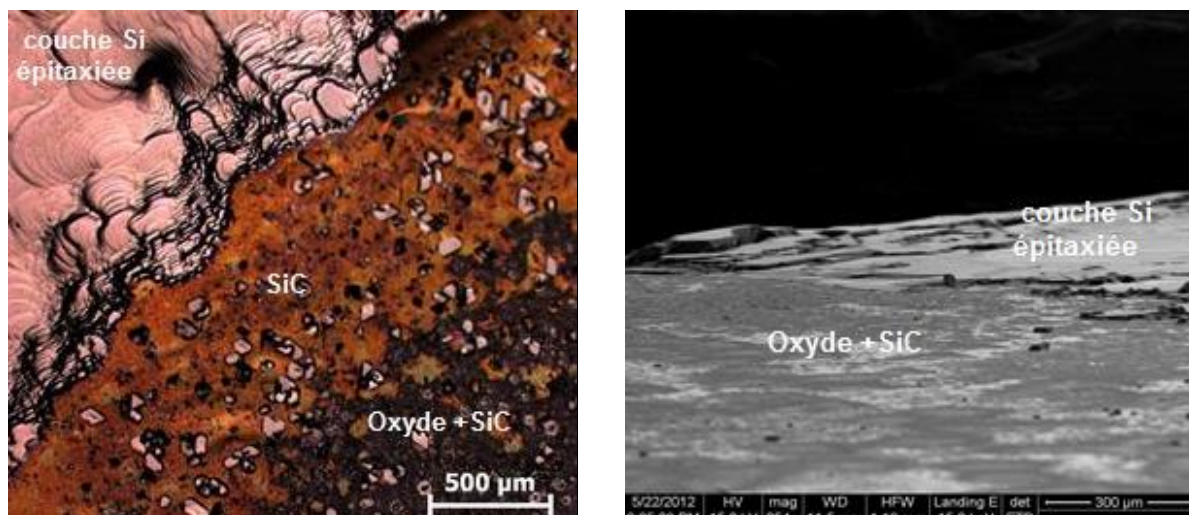


Figure II.17: Observation au microscope optique (à gauche) et au MEB (à droite) de la surface d'un substrat exposé à l'ambiance gazeuse sans procédure de dégazage puis à un dépôt par EPLES.

Suite à ces observations, la procédure de nettoyage suivante est appliquée et le risque de carburation et d'oxydation des substrats de Si dans l'ambiance du four est fortement réduit.

Les pièces en graphites sont dégraissées dans un bain d'acétone, puis d'éthanol à 70°C pendant 15 min. Elles sont, ensuite, séchées et les feutres du four sont dépoussiérés par un jet d'air comprimé. L'ensemble des pièces est recuit dans le four sous vide secondaire à 1200°C pendant 2 h, la veille du cycle de croissance.

Enfin, l'enceinte est mise à pression atmosphérique en injectant le gaz hydrogéné (Ar/H₂ BIP) juste avant la mise en place des substrats et des solvants métalliques dans le réacteur.

En ce qui concerne les substrats Si et les solvants métalliques, un nettoyage chimique est effectué avant chaque procédure de croissance épitaxiale en vue d'éliminer les oxydes surfaciques.

Pour ce nettoyage ex-situ, les substrats de Si et le solvant sont dégraissés dans un bain d'acétone, puis d'éthanol à 70°C pendant 15 min. Les substrats de Si sont plongés dans une solution HF(49%) pendant 10 s, pour retirer l'oxyde natif ; et dans une solution HCl/HNO₃ (50/50) pendant 5 min, pour dissoudre les impuretés métalliques en surface des substrats. En parallèle, le solvant métallique est plongé dans une solution HCl pendant 5 min pour enlever l'oxyde en surface.

Ensuite, les substrats de Si sont de nouveau plongés dans une solution HF(49%) pendant 10 s pour le retrait de l'oxyde formé dans le bain HCl/HNO₃.

Enfin, les substrats de Si et le solvant sont rincés abondamment à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote. L'introduction des substrats et du solvant dans l'enceinte, et le lancement du vide secondaire doivent s'effectuer au maximum 15 min après l'attaque.

IV.B.2 Procédure expérimentale

Après avoir pesé les éléments du système et nettoyé les substrats et le solvant par voie humide, ces derniers sont introduits dans un creuset revêtu de carbone pyrolytique et le substrat de croissance est placé sur la nacelle, elle aussi revêtue. L'ensemble est introduit dans le four.

Les schémas du procédé et du profil de température en fonction du temps sont présentées sur les figures II.18 et II.19. Le cycle commence par une purge d'argon hydrogéné ($\text{Ar}/\text{H}_2(2,5\%)$ BIP), afin d'éliminer l'oxygène et les diverses impuretés présentes dans l'air. Le cycle de chauffe démarre sous vide secondaire pour atteindre un palier de température de 300°C ($> T_{\text{C}_{\text{fusion}} \text{ Sn et } T_{\text{C}_{\text{fusion}} \text{ In}}$) où une seconde purge d'argon hydrogéné de l'enceinte est effectuée. La montée en température s'effectue sous vide secondaire avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Avant l'étape de croissance, le bain est saturé sous flux d'argon hydrogéné jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique dans le bain soit atteint (voir chapitre IV, partie I.A.1). La pression dans le four est maintenue à 30 mbar pour éviter l'évaporation du solvant pendant l'étape de saturation.

Avant d'introduire la nacelle dans le bain, elle est mise en contact avec la surface du bain pendant 30 min pour éviter une variation brutale de la température du bain lors de son introduction. Puis la nacelle et le substrat de croissance sont introduits dans le bain et le flux d'argon hydrogéné est maintenu pendant 15 min. La hauteur initiale du bain au-dessus du substrat est alors de 6 mm et la surface libre du bain est de $7,1 \text{ cm}^2$ ($\phi_{\text{creuset}} = 30 \text{ mm}$).

L'enceinte est ensuite mise sous vide secondaire ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) afin que le cycle de croissance commence. Pendant l'étape de croissance, le solvant se condense sur les parois du feutre et la partie haute de la nacelle, plus froides. A la fin de la croissance, la nacelle et le substrat sont retirés du bain avant l'étape de refroidissement. Et le solvant restant à la surface du substrat est éjecté en effectuant une rotation manuelle de la canne d'insertion sur laquelle est fixée la nacelle (Figure II.18).

Il est également possible de réaliser une croissance épitaxiale du Si par EPL avec ce dispositif. L'intérêt est de valider le dispositif expérimental et de mener une étude comparative entre les techniques de dépôt d'EPL et d'EPLES. Le principe du procédé et le profil thermique sont identiques (Figure II.18) sauf pour l'étape de croissance où le bain est refroidi sous flux d'Ar hydrogéné à une vitesse de refroidissement de $0,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

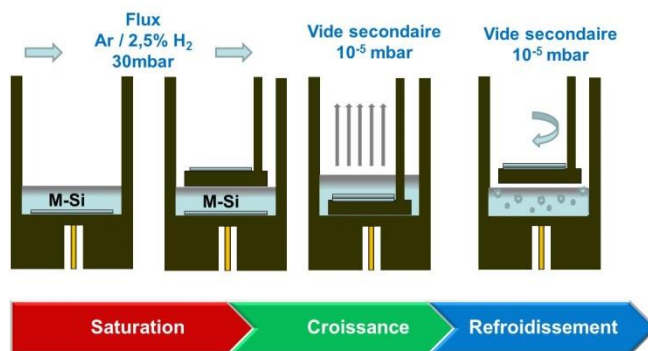


Figure II.18: Schéma de principe décrivant les différentes étapes de la procédure expérimentale pour l'EPLES du Si: phase de saturation, phase de croissance et phase de refroidissement.

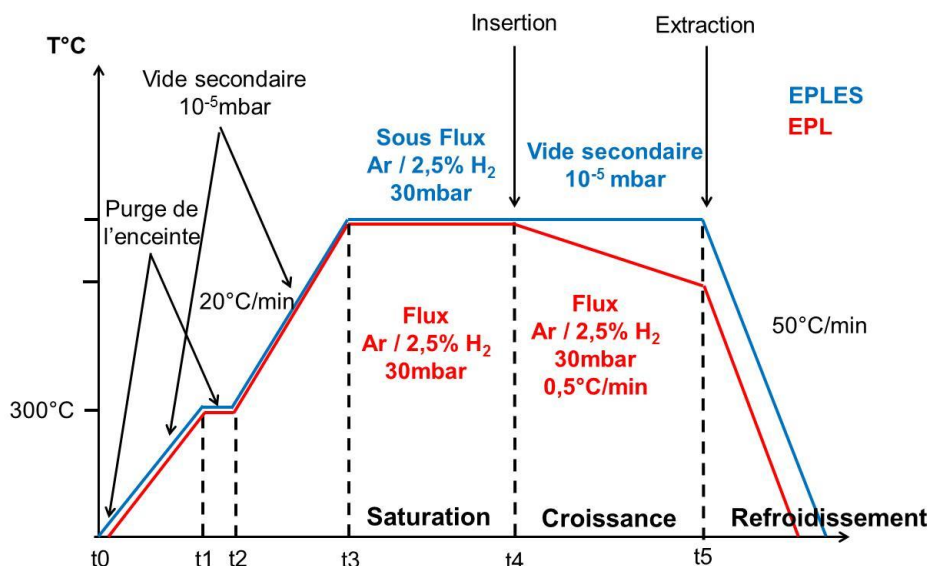


Figure II.19 : Profil thermique en fonction du temps dans le cas de l'EPL (en rouge) et de l'EPLES (en bleu).

V Conclusion

Dans ce chapitre, les critères physiques pour le choix du solvant, du creuset, et de l'ambiance gazeuse ont été définis, ce qui a permis de concevoir le dispositif expérimental.

Sur les huit solvants, sélectionnés comme candidats potentiels, trois solvants ont été identifiés pour élaborer des couches minces Si par EPLES dans la gamme de température comprise entre 920 et 1200°C et dans les gammes de pressions accessibles sous vide primaire ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) et secondaire ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar). Il s'agit de l'Sn, de l'In et du Cu.

Le Ga, l'Al et le Sb sont écartés car leur solubilité dans le Si solide est trop élevée pour le type d'application visée. Le Ga et le Sb pourront être ajoutés dans les bains métalliques pour le dopage des couches épitaxiées. Le Te présente des critères physiques adéquats pour l'EPLES du Si, mais il est éliminé car la manipulation de ce solvant représente un risque trop grand pour la santé. Enfin, le Zn est le premier solvant étudié dans les travaux précédant le lancement de cette thèse. Il semblait être le solvant idéal, mais le critère de mouillage fait défaut à 900°C et il est difficile de contrôler le flux d'évaporation du solvant sous pression atmosphérique au-delà de cette température. Les travaux sur ce solvant n'ont pas été poursuivis dans le cadre de cette thèse.

Les calculs thermodynamiques et les expériences de gouttes posées avec le système Sn-Si démontrent que le choix des conditions atmosphériques est limité par la condition de réduction de la silice par le monoxyde de Si. Dans le four expérimental, la mouillabilité des solvants sélectionnés sur le substrat de Si sera garantie sous vide secondaire ou sous flux ArBIP avec 2,5% d'H₂ pour une température de fonctionnement égale ou supérieure à 920°C. Les manipulations à plus basse température nécessitent l'utilisation d'un gaz hydrogéné avec 100% H₂ et/ou l'ajout d'un agent réducteur tel que l'Al dans le bain métallique.

Si le fait de travailler à hautes températures et à basses pression représente un avantage pour la désoxydation des substrats et des solvants, cela peut devenir une contrainte dans le choix du creuset. En effet, dans le cas d'un creuset en graphite, une infiltration réactive du bain Sn-Si par la formation du SiC est observée à 1170°C. Un revêtement en carbone pyrolytique peut être utilisé pour limiter l'infiltration du bain à travers le creuset en graphite, mais ce dépôt doit être très dense. Une autre alternative consiste à choisir un autre matériau moins réactif avec le Si tel que le BN ou l' Al_2O_3 . Cependant la contamination des couches épitaxiées par ces creusets est trop importante par rapport au type d'applications visées. En revanche, le creuset BN, qui se sépare facilement du bain, peut permettre une caractérisation plus aisée et est conservé pour la compréhension du procédé EPLES.

Enfin, le dispositif et la procédure expérimentale pour le nettoyage des substrats et la croissance de Si par EPLES sous vide secondaire ont été présentés. Le dispositif se caractérise par la séparation des étapes de saturation, de croissance et de refroidissement et l'utilisation d'un substrat pour la saturation du bain et un autre pour la croissance. Ainsi, il devrait être simple de caractériser la morphologie et les propriétés électriques des couches avec ce dispositif.

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus grâce à ce dispositif, le modèle analytique de croissance de Si par EPLES est développé dans le chapitre suivant. Ce chapitre va permettre de modéliser les flux de matière dans le bain, de déterminer le régime limitant la croissance et d'évaluer les vitesses de croissance que l'on peut atteindre sur la gamme de températures étudiée (920-1200°C) en fonction des différents solvants. Ainsi, il sera plus facile de comprendre le choix des paramètres expérimentaux utilisés dans le chapitre IV et d'interpréter les résultats.

Chapitre III : Description et modélisation cinétique du procédé EPLES pour un bain métallique M-Si

Dans ce chapitre, le modèle analytique du procédé EPLES pour la croissance de couches minces de Si est développé à partir de lois simples. En effet, ce modèle permet de rendre compte du processus global d'évaporation et de cristallisation à partir de l'analyse et de la mise en équations des phénomènes régissant le transport de matière à travers les différentes phases du système (Evaporation à la surface libre du liquide et transport dans la phase gazeuse, diffusion dans la phase liquide et cristallisation selon la concentration définie par le liquidus suivant la température de croissance). La simulation théorique apportera de nombreux éléments pour comprendre les mécanismes mis en œuvre, évaluer la sensibilité de la cinétique d'évaporation et de croissance à la température, à la pression et au solvant ; et ainsi prévoir et optimiser les résultats.

I Description et approche

I.A Introduction

Les travaux de Khukhryanskii et Nikolaeva concernant l'EPLES du Si à partir d'un bain Si-Zn-Sn ont été présentés au chapitre I [KHUKHRYANSKII92]. Il est mentionné que ces derniers ont développé un modèle, validé par l'expérimentation, pour prédire la cinétique d'évaporation du Zn et la cinétique de croissance du Si. Il est donc légitime de se poser la question de l'intérêt du développement d'un autre modèle analytique. Bien que leur modèle décrive, à partir d'expressions analytiques, les différentes densités de flux de matière dans la phase gazeuse et liquide et permettent de prédire la cinétique de croissance du Si en fonction du flux d'évaporation du Zn en régime transitoire et permanent, celui-ci ne peut pas s'appliquer dans le cas présent. En effet, leur modèle repose sur des hypothèses de transport en diffusion pure dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. Il ne permet donc pas de décrire l'évaporation d'un solvant dans la phase gazeuse sous vide secondaire. De plus, il ne tient pas compte de l'effet éventuel de la convection dans la phase liquide sur le transport de masse dans le bain alors qu'elle peut avoir une influence très forte [KIMURA94]. Le développement d'un modèle analytique s'impose pour décrire les différents transferts de masse aux différentes interfaces du système et tenir compte de l'influence des mouvements de convection sur le transport de masse.

A cet égard, les travaux d'Alexandrov et Malygin sont d'un grand intérêt [ALEXANDROV10]. En effet, ces auteurs ont étudié un procédé qui s'apparente au procédé d'EPLES, dans la mesure où leur système est constitué de trois phases solide-liquide-gaz, et deux interfaces mobiles solide-liquide et liquide-gaz, qu'ils modélisent. Ils considèrent un alliage binaire intermétallique, $AnMm$, sur lequel repose un film liquide composé du métal M et du métal alcalin A . L'évaporation sous vide, en condition isotherme, du composé A , conduit au déplacement de l'interface liquide-gaz et à l'appauvrissement en métal alcalin. La concentration A diminue localement et un gradient de concentration s'établit jusqu'à l'interface solide-liquide, ce qui aboutit à la dissolution de la phase solide dans leur cas et donc au mouvement de l'interface solide-liquide. Ce procédé s'applique notamment à la purification en métal alcalin de composés intermétalliques utilisés pour la réalisation de photocathode (Cs_3Sb , Na_2KSb , ect) [ALEXANDROV10].

Bien que ce modèle ne s'applique pas au cas présent et, qu'encore une fois, le régime de transport dans la phase liquide soit considéré comme diffusif, la description du système, les hypothèses et la méthodologie pour le développement du modèle d'EPLES décrits dans les paragraphes suivants s'inspirent largement de ces travaux.

I.B Description du système

Rappelons que la technique d'EPLES repose sur l'évaporation du solvant métallique d'une phase liquide M-Si initialement à l'équilibre en conditions isothermes. L'évaporation continue du solvant conduit à un enrichissement du bain en Si (constituant le moins volatil), qui aboutit à une condition de sursaturation. L'état stationnaire se maintient par précipitation de l'excédent de Si sur un substrat aux conditions thermodynamiques de solidification du Si imposées par le liquidus.

La modélisation du système, schématisé sur la figure III.1, peut être menée suivant une approche systémique, issue des sciences du génie chimique qui consiste à décomposer le système étudié en sous-systèmes, considérés comme stationnaires et à étudier les transferts en série du solvant :

- 1) Transport dans la phase gazeuse jusqu'à la surface de condensation,
- 2) Evaporation du solvant à la surface libre dans la phase gazeuse,
- 3) Transport dans la phase liquide jusqu'à la surface du bain,
- 4) Transport du solvant rejeté à l'interface de croissance vers le bain liquide.

Afin de définir le système, les notations et définitions suivantes sont prises :

- $L(t)$: hauteur de la phase liquide à l'instant t (m),
- $H(t)$: distance entre la surface libre du bain et la surface de condensation (considérée plane) (m),
- $C_M^{L/S}$: concentration du métal dans le bain à l'interface liquide-solide fixée par le diagramme de phase à la température de l'expérience (mol.m^{-3}),
- C_M^B : concentration du métal dans la partie homogène du liquide (mol.m^{-3}),
- $C_M^{L/V}$: concentration du métal à l'interface liquide-gaz (mol.m^{-3}),
- p_M^e : pression partielle du métal à l'équilibre à l'interface liquide-vapeur (Pa),

$$\text{avec : } p_M^e = \gamma_M x_M^{L/V} p_M^{sat} \quad (\text{III.1})$$

Où γ_M est le coefficient d'activité du métal, $x_M^{L/V}$ est la fraction molaire du métal à l'interface liquide-gaz, p_M^{sat} est la pression de vapeur du métal (Pa), qui peut être calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron ou à partir de formules empiriques (Annexe B).

- p_M^c : pression partielle du métal dans le gaz (Pa) à la surface de condensation.

Cette pression de vapeur est fixée par la température de la surface de condensation, noté T_C , que l'on appelle aussi paroi froide.

- $T_{L/S}$: température à l'interface solide-liquide,
- $T_{L/V}$: température à l'interface liquide-gaz.

Pour qu'un dépôt ait lieu, il vient :

$$C_M^{L/S} > C_M^B > C_M^{L/V} \quad (III.2)$$

$$p_M^e > p_M^c \Leftrightarrow T_{L/V} > T_C \quad (III.3)$$

$$T_{L/S} = T^{liquidus}(C_M^{L/S}) \quad (III.4)$$

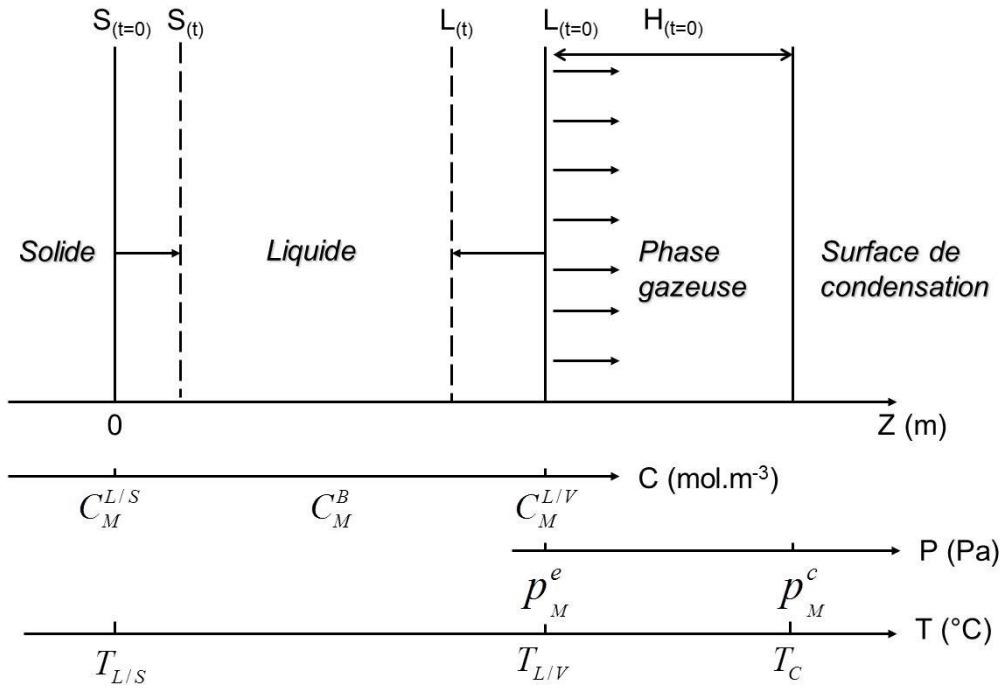


Figure III.1 : Représentation schématique monodimensionnelle du procédé EPLES.

I.C Hypothèses

La difficulté de la modélisation du procédé d'EPLES réside dans la prise en compte de la variation spatiale et temporelle des positions de l'interface de croissance (solide-liquide) et de l'interface d'évaporation (liquide-gaz). Ainsi, dans un premier temps, il est supposé que la vitesse des interfaces est suffisamment lente pour considérer une phase liquide de longueur L constante et une hauteur constante entre la surface libre et la surface de condensation. La validité de cette hypothèse est vérifiée à la fin de ce chapitre à partir de l'étude du régime transitoire initial et de la variation de volume de la phase liquide.

Ce procédé est donc transitoire. Cependant, afin de simplifier le problème, le modèle suppose un régime permanent où les couches diffusionnelles (si elles existent) sont établies dans chaque phase du système. La variation de concentration des espèces est supposée instantanée à un endroit donné, les compositions chimiques sont donc stationnaires dans la phase liquide, la phase gazeuse et aux différentes interfaces du système.

Initialement, l'alliage métallique binaire M-Si est saturé en Si. La composition chimique à l'interface solide-liquide est déterminée par la température T_{LS} et le diagramme de phase M-Si (composition au liquidus).

Enfin, tous les phénomènes sont supposés unidirectionnels suivant l'axe z .

I.D Méthode

La modélisation des flux de matière dans le système peut être découpée en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, le transport du métal dans la phase gazeuse est étudié.

Les bases de l'approche cinétique sont présentées en rappelant les différentes échelles (spatiales et temporelles) d'un gaz de particules. Les conditions aux limites sont alors déduites. Ensuite, le transport du métal dans la phase gazeuse est étudié en se plaçant dans deux régimes d'écoulement : régime moléculaire libre et régime continu.

Dans un second temps, l'influence du transport du solvant dans la phase liquide sur la cinétique d'évaporation est étudiée. Puis, le flux de métal rejeté à l'interface solide-liquide est exprimé afin d'évaluer le gradient de concentration dans la couche limite diffusionnelle.

Dans un troisième temps, le flux global du solvant dans le système, la vitesse du déplacement de la surface libre et la vitesse de croissance sont déterminés en régime permanent. Enfin les hypothèses de régime transitoire sont évaluées.

II Régime permanent

II.A Transport dans la phase gazeuse

II.A.1 Echelles caractéristiques :

II.A.1.a Approches macroscopique et microscopique

Un gaz de particules neutres (non ionisées) peut être appréhendé soit comme un milieu continu, c'est-à-dire un fluide, décrit par un certain nombre de grandeurs macroscopiques, soit comme un milieu discret, c'est-à-dire, en mécanique classique, un ensemble de particules.

L'approche macroscopique s'appuie sur les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Elle décrit l'écoulement, en termes de vitesse, du fluide, de densité et de température. Ces équations de conservation, dites équations hydrodynamiques, impliquent de faire des hypothèses pour fermer le système. C'est la validité, pour l'écoulement étudié, des hypothèses classiques de fermeture qui conditionne l'emploi de l'approche macroscopique. Dans le cas d'un gaz de particules, ces équations de conservation s'appellent équations d'Euler ou équations de Navier-Stokes.

Lorsque les hypothèses habituelles de milieu continu ne sont plus applicables, il est nécessaire d'effectuer une modélisation microscopique du gaz, en introduisant des grandeurs telles que la fonction de distribution des vitesses de particules. Les équations d'évolution qui ont pour inconnue la fonction de distribution des vitesses ont le nom d'équations cinétiques. Ainsi, un gaz de particules hors équilibre thermodynamique, tel que la vapeur produite par

l'évaporation d'un métal sous vide, ne peut pas être décrit par les équations macroscopiques classiques, la modélisation du transport nécessite la résolution d'équations cinétiques appelées équations de Boltzmann.

II.A.1.b Description d'un gaz de particules neutres : théorie cinétique des gaz parfaits

En reprenant la démarche qu'effectue Bird dans son ouvrage « Molecular Gas Dynamics » [BIRD94], les différentes échelles spatiales et temporelles existant dans un gaz de particules neutres sont définies. Puis, dans un deuxième temps, à partir de ces échelles, les limites de validité des différentes approches de modélisation sont énoncées.

Echelles spatiales et temporelles

Considérons un gaz pur en écoulement, formé de particules non interactives (atomes ou molécules) de masse m , se comportant comme des sphères élastiques dures de diamètre d . Le nombre de particules par unités de volume est noté n , la vitesse macroscopique du gaz est notée \vec{u} et sa température, T . On définit une distance interparticulaire moyenne δ :

$$\delta = n^{-1/3} \quad (\text{III.5})$$

Pour des densités moléculaires suffisamment basses, l'espace moyen entre molécules est grand par rapport au diamètre cinétique d de la molécule. Dans ces conditions, les molécules n'occupent qu'une très faible proportion de l'espace, en dehors de l'influence des autres particules. De plus, lorsqu'une particule subit une collision, c'est très probablement une collision binaire n'impliquant qu'une seule autre particule. Cette situation qui définit un gaz dilué se caractérise par la condition :

$$\delta \gg d \quad (\text{III.6})$$

L'échelle temporelle des processus collisionnels est le temps moyen entre deux collisions ou temps de relaxation. C'est par définition l'intervalle de temps moyen qui sépare deux collisions subies par une même molécule. Le retour à l'équilibre ou la relaxation d'un gaz après une perturbation a lieu à cette échelle de temps.

Le nombre probable de collisions subies par une particule pendant Δt (où Δt est petit devant le temps de relaxation) est égale au nombre probable de particules dans le cylindre de collision, soit :

$$n\pi d^2 \bar{g} \Delta t \quad (\text{III.7})$$

Où \bar{g} est la vitesse relative moyenne entre deux particules. On en déduit l'expression de la fréquence de collision ν :

$$\nu = n\sigma \bar{g} \quad (\text{III.8})$$

En remarquant que πd^2 est la section efficace totale σ dans le modèle des sphères dures. Le temps de relaxation τ s'écrit alors :

$$\tau = \nu^{-1} = \frac{1}{n\sigma\bar{g}} \quad (\text{III.9})$$

A cette échelle temporelle correspond une échelle spatiale appelée libre parcours moyen et notée λ . C'est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions. Généralement, cette distance est calculée en se plaçant dans un repère lié au fluide, c'est-à-dire un repère mouvant avec une vitesse égale à la vitesse macroscopique \vec{u} du gaz. Dans ces conditions, λ s'écrit :

$$\lambda = v_T \tau \quad (\text{III.10})$$

Où v_T est la vitesse thermique moyenne. Lorsque le gaz est en équilibre thermodynamique, il est possible de montrer que : $\frac{\bar{g}}{v_T} = \sqrt{2}$

L'évaluation du libre parcours moyen dépend du modèle de collision des molécules de gaz et du type de force intermoléculaire considérée. En théorie cinétique des gaz parfaits, le modèle des sphères dures est utilisé et $n = \frac{P}{k_B T}$, d'où :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (\text{III.11})$$

Où k_B , T et P sont respectivement la constante de Boltzmann, la température et la pression. Les valeurs prises pour les diamètres cinétiques de Sn, In et Cu sont les suivantes : $d_{Sn}=0,28$ nm, $d_{In}=0,28$ nm et $d_{Cu}=0,26$ nm [CORDERO08]. Le tableau suivant réunit les valeurs du libre parcours moyen pour la vapeur d'Sn pour différentes conditions de température et de pression dans l'enceinte.

P (mbar)	T(°C)			
	900	1000	1100	1200
10^{-5}	$4,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$	$5,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$
10^{-4}	$4,7 \cdot 10^1$	$5,1 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$
10^{-3}	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$

Tableau III.1 : Valeur du libre parcours moyen (en m) calculé pour la vapeur d'Sn en fonction de la température moyenne du gaz et de la pression dans l'enceinte.

λ et τ définissent l'échelle cinétique du gaz, dans la mesure où elle correspond à l'échelle caractéristique d'une équation cinétique qui est l'équation de Boltzmann dans le cas des gaz neutres.

Régime d'écoulement

L'état et les propriétés des écoulements raréfiés sont caractérisés par le rapport du libre parcours moyen à une longueur caractéristique de l'écoulement. Introduit en 1909 par Knudsen, ce rapport est actuellement connu sous le nom de nombre de Knudsen [COLIN04, ERWART07, PITAKARNNOP09] :

$$K_n = \frac{\lambda}{L_c} \quad (\text{III.12})$$

Où λ est le libre parcours moyen défini au-dessus et L_c est la longueur caractéristique du système qui, dans le cas étudié, peut correspondre à la distance qui sépare la surface d'évaporation et la surface de condensation.

Le nombre de Knudsen caractérise donc le caractère collisionnel de l'écoulement de vapeur. Schématiquement, l'inverse du nombre de Knudsen représente le nombre moyen de collisions subies par une particule lors de son transport en phase vapeur.

Il est commode de différencier les régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen K_n , et la classification suivante est retenue (tableau III.2) :

Pour $K_n < 10^{-3}$, la fréquence de collisions est telle que la vapeur peut atteindre un état voisin de l'équilibre en s'éloignant de la surface d'évaporation. Le régime est dit continu, l'écoulement est alors correctement modélisé par les équations de Navier-Stokes associées aux conditions classiques de continuité de la température et de la vitesse à la surface libre d'évaporation.

Pour $10^{-3} < K_n < 10^{-1}$, le régime est glissant, les équations de Navier-Stokes demeurent applicables, mais il est nécessaire de prendre en compte un saut de température et de vitesse à la surface libre d'évaporation, résultant du déséquilibre thermodynamique qui apparaît en priorité près des interfaces liquide-gaz ou solide-gaz, là où le gaz n'occupe qu'un demi-espace,

Pour $10^{-1} < K_n < 10$, les atomes de métal subissent des collisions (entre eux ou avec des particules d'incondensables), ce qui conduit à la condensation d'une partie des atomes évaporés à la surface d'évaporation. Ce type de régime, en dynamique des gaz raréfiés, est appelé régime de transition. L'écoulement est modélisé par la théorie cinétique des gaz, l'approche continue traduite par les équations de Navier-Stokes n'est plus valable. Les collisions intermoléculaires ne sont pas encore totalement négligeables et doivent être prises en compte. Les équations de Boltzmann complètes sont donc utilisées.

Pour $K_n > 10$, le régime est moléculaire libre, les collisions entre les atomes de vapeur métallique sont alors négligeables, comparées aux collisions entre atomes de vapeur et paroi. Les atomes ont pour la plupart des trajectoires rectilignes de leur lieu d'émission (surface libre d'évaporation) vers les parois où ils se condensent. Il n'y a pas de rétrodiffusion d'atomes de vapeur métallique à la surface du métal liquide. L'écoulement est régi par l'équation de Boltzmann sans terme collisionnel.

Les limites de ces différents régimes ne sont qu'indicatives et peuvent varier d'un cas de figure à un autre, en partie car le choix de la longueur caractéristique L_c est rarement unique.

$Kn=10$	$Kn=10^{-1}$	$Kn=10^{-3}$		
Régime moléculaire libre	Régime de transition	Régime de glissement	Régime continu	
			Visqueux	Non-visqueux
Equations de Boltzmann sans collisions	Equations de Boltzmann	Navier Stokes -CL de glissement	Navier Stokes	Euler

Tableau III.2 : Classification des régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen et exemples de modèles appropriés pour chaque régime.

A partir de la classification des régimes d'écoulement basés sur le nombre de Knudsen Kn , les limites de validité des différentes approches de modélisation de la vapeur de métal dans le cas de Sn sont représentées sur la figure III.2 en fonction de la pression dans l'enceinte et de la longueur caractéristique du système valable sur toute la gamme de températures comprise entre 900°C et 1200°C (le libre parcours varie peu avec la température entre 900 et 1200°C). Les diamètres cinétiques de l'In et du Cu étant équivalents à celui de Sn, les limites de validités des régimes d'écoulement seront également valables pour ces deux solvants.

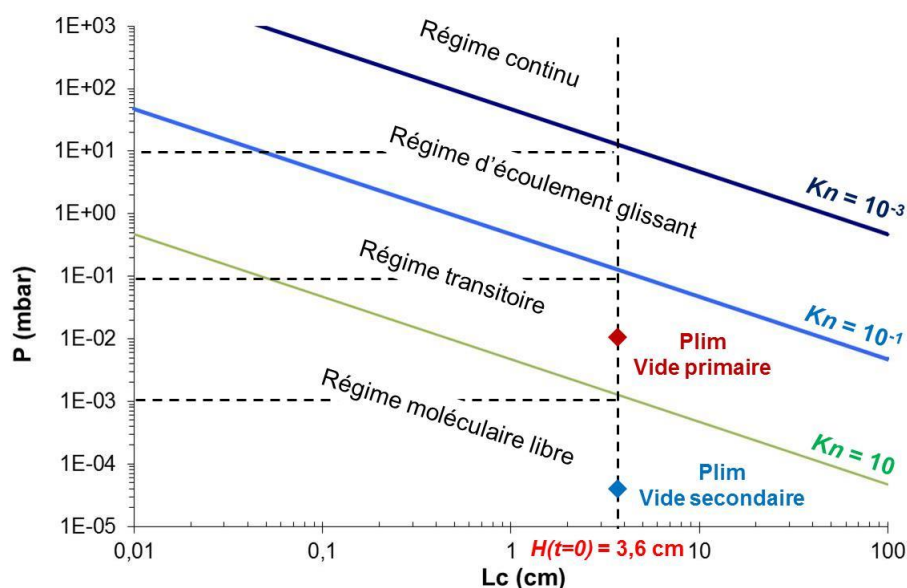


Figure III.2 : Limites des régimes d'écoulement gazeux établies à partir de la variation du nombre de Knudsen en fonction de la pression dans l'enceinte et de la longueur caractéristique du système pour une température moyenne du gaz de 900°C.

A partir de la figure ci-dessus, il est possible d'identifier les transitions entre les différents régimes d'écoulement dans le cas d'une longueur caractéristique égale à 3,6 cm, qui correspond à la distance $H(t=0)$ du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique d'évaporation du solvant (voir chapitre IV, figure IV.15 1)):

- La transition entre le régime continu et le régime d'écoulement glissant a lieu pour une pression dans l'enceinte proche de 10 mbar.
- La transition entre le régime d'écoulement glissant et le régime transitoire a lieu pour une pression dans l'enceinte proche de 10^{-1} mbar.
- La transition entre le régime transitoire et le régime moléculaire libre a lieu pour une pression dans l'enceinte proche de 10^{-3} mbar.

Remarquons qu'un nombre de Knudsen grand peut être dû soit à un grand libre parcours moyen donc à un gaz raréfié, soit à une petite longueur caractéristique correspondant à un phénomène ayant cours à une échelle plus petite ou du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen. Autrement dit, il y a un effet combiné de basse pression et de confinement qui tendent tous deux à augmenter la raréfaction.

Ainsi, pour se retrouver dans les conditions d'un régime d'écoulement moléculaire libre, la pression dans l'enceinte doit être faible (vide secondaire) et la paroi froide doit être relativement proche de la surface libre du bain liquide (quelques dizaines de cm au maximum). Dans le cas d'une application industrielle où l'on souhaite atteindre ce régime d'écoulement, il pourra être nécessaire d'adapter la distance $H(t)$ en fonction de la pression limite dans l'enceinte obtenue par le groupe de pompage.

II.A.1.c Conclusion

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude se limite au cas du régime d'écoulement moléculaire libre ($K_n \geq 10$) pour lequel les pertes de matière (solvant) sont les plus importantes et qui doit permettre une forte sursaturation du bain. Dans la pratique, cela correspond à une fusion du bain liquide sous vide secondaire (figure III.2).

Dans le cas du régime de transition, les pertes de matière sont également importantes, mais sont plus difficiles à modéliser et à évaluer car il faut tenir compte du terme collisionnel dans les équations de Boltzmann.

Le régime d'écoulement continu est également étudié à titre de comparaison. Ce régime peut s'avérer utile dans le cas des métaux dont la pression de vapeur est élevée (Cas du Zn, chapitre II). Dans la pratique, cela correspond à la fusion du bain liquide sous faible pression d'incondensables (pression d'Ar de quelques mbar par exemple) qui limite le flux d'évaporation.

II.A.2 Régime moléculaire libre

II.A.2.a Densité de flux d'évaporation d'un métal : loi de Langmuir

Hertz est l'un des premiers scientifiques à avoir effectué des expériences d'évaporation sous vide [HERTZ82] et il a conclu que chaque substance a une densité de flux maximale d'évaporation seulement fonction de la température de la surface. D'autres auteurs

précurseurs dans l'étude du phénomène d'évaporation sous vide tel que Knudsen lors de son analyse du phénomène d'effusion [KNUDSEN09] ou Langmuir pour ses mesures de pression de vapeur de tungstène [LANGMUIR13], ont obtenu des conclusions similaires, qui conduisent à la loi de Hertz-Langmuir-Knudsen, appelée de façon abrégée loi de Langmuir. Celle loi donne la densité de flux brut d'évaporation, suivant la théorie cinétique des gaz (équation de Maxwell-Boltzmann, voir démonstration Annexe D):

$$J_M = \frac{\alpha p_M^e}{\sqrt{2\pi RT_{L/V} M_M}} (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{III.13})$$

Avec α le coefficient d'évaporation compris entre 0 et 1 (ce coefficient est pris égal à l'unité pour la plupart des métaux liquides constitués d'atomes), p_M^e la pression partielle du métal à l'équilibre à l'interface liquide-vapeur (Pa) (cf. equ. III.1), M_M la masse molaire du métal (kg.mol^{-1}), et $T_{L/V}$ la température à la surface du bain liquide (K).

Pour obtenir le flux net d'évaporation, il est nécessaire de décrire l'écoulement suivant le caractère collisionnel de la phase vapeur, une fraction plus ou moins importantes des particules se recondense au niveau de la surface d'évaporation et l'expression de la densité de flux net devient (équation de Maxwell-Boltzmann, voir démonstration Annexe E):

$$J_M^{net} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi RM}} \left[\frac{p_M^e}{\sqrt{T_{L/V}}} - \beta_r \frac{p_M^{Knud}}{\sqrt{T_{Knud}}} \right] (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{III.14})$$

Avec β_r le coefficient de rétrodiffusion, p_M^{Knud} la pression de vapeur du métal à l'interface couche de Knudsen-phase gazeuse (Pa), et T_{Knud} la température à l'interface couche de Knudsen-phase gazeuse.

Duval introduit le coefficient de recondensation b_M du métal, soit la fraction des particules émises qui se condense à la surface libre suite aux collisions en phase vapeur et il définit le flux net d'évaporation suivant [DUVAL98] :

$$J_M^{net} = (1 - b_M) J_M \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{III.15})$$

Dans le cas où la pression de vapeur saturante du métal est bien supérieure à la pression du gaz neutre dans la phase gazeuse ou dans le cas de l'évaporation sous vide, le flux net de matière évaporé est quasiment égal au flux brut de matière évaporé. Cela se traduit par une proportion de particules rétrodiffusées qui tend vers zéro (β_r ou b_M tendent vers 0).

Régime moléculaire libre : sous vide secondaire ($Kn > 10$)

En première approximation, la variation de composition (couche limite) dans la phase liquide et l'effet éventuel de la présence d'argon dans la phase gazeuse sont négligés. Il est supposé que la surface n'est pas contaminée et qu'il n'y a pas de réflexion des particules en

phase gazeuse. La couche de Knudsen s'étend donc sur tout le domaine entre la surface libre du bain et la surface de condensation.

Ensuite, il est postulé que les parois sont suffisamment froides pour que la réémission et la réflexion de particules métalliques soient négligeables. Ainsi la pression de vapeur au niveau de la paroi froide de condensation est négligeable : $p_M^{Knud} = p_M^c = 0$ (Figure III.3). L'évaporation à partir la paroi froide sera étudiée au paragraphe c) de cette partie.

Ces différentes hypothèses amènent à exprimer la densité de flux d'évaporation à partir de l'équation III.13.

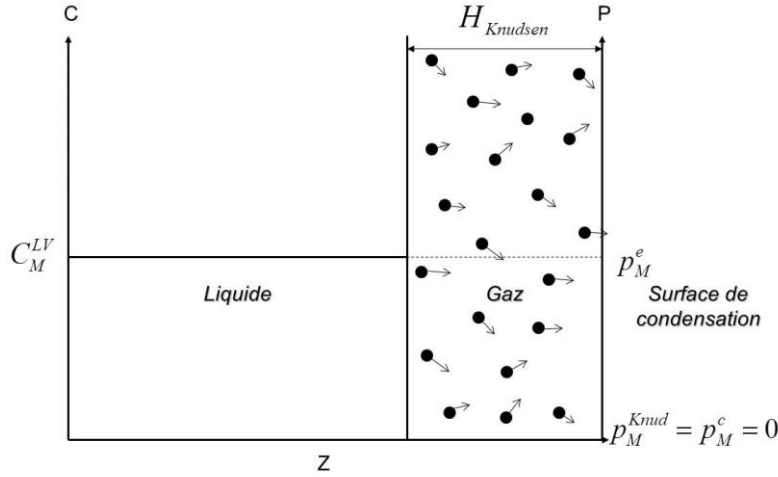


Figure III.3 : Schéma du modèle de vaporisation décrivant les étapes de transport des atomes durant l'évaporation lorsque le vide est poussé, avec $H_{Knudsen}$ la couche de Knudsen qui s'étend sur tout le domaine entre la surface libre du bain et la surface de condensation.

II.A.2.b Influence de la densité de flux d'évaporation du Si

Les densités de flux d'évaporation du solvant métallique et du Si pour trois bains métalliques saturés en Si (In-Si, Cu-Si et Sn-Si) à l'équilibre en fonction de la température sont représentées sur la figure suivante. Ce graphe montre tout d'abord que la densité de flux d'évaporation dépend essentiellement de la pression de vapeur saturante de l'élément (voir chapitre II, Figure II.1) et de la température de la surface du bain. Cependant il faut aussi noter que la densité de flux d'évaporation dépend également de la composition et du coefficient d'activité. En effet, le coefficient d'activité dans la gamme de température étudiée pour un bain Cu-Si est d'environ 0,3 [ALLPHASEDIAGRAMS14] alors qu'il est égal à 1 pour les bains Sn-Si et In-Si (alliages dilués).

Ensuite, la densité de flux d'évaporation du Si est similaire dans les trois bains métalliques, bien que la fraction massique du Si à l'équilibre dans chacun des solvants soit très différente. Ceci s'explique par l'activité du Si dans chacun des solvants étudiés qui se trouve être similaire dans la gamme de température considérée.

Mais il importe de comparer, ici, la densité de flux du Si saturé dans le bain métallique M-Si avec la densité de flux du solvant. Ainsi les rapports de densité de flux d'évaporation du Si sur la densité de flux d'évaporation du solvant pour les trois bains métalliques considérés

sont reportés dans le tableau III.3. Les résultats montrent que la densité de flux d'évaporation du Si est négligeable par rapport à la densité de flux d'évaporation des solvants métalliques étudiés, même pour le Cu dont la densité de flux d'évaporation est la plus faible.

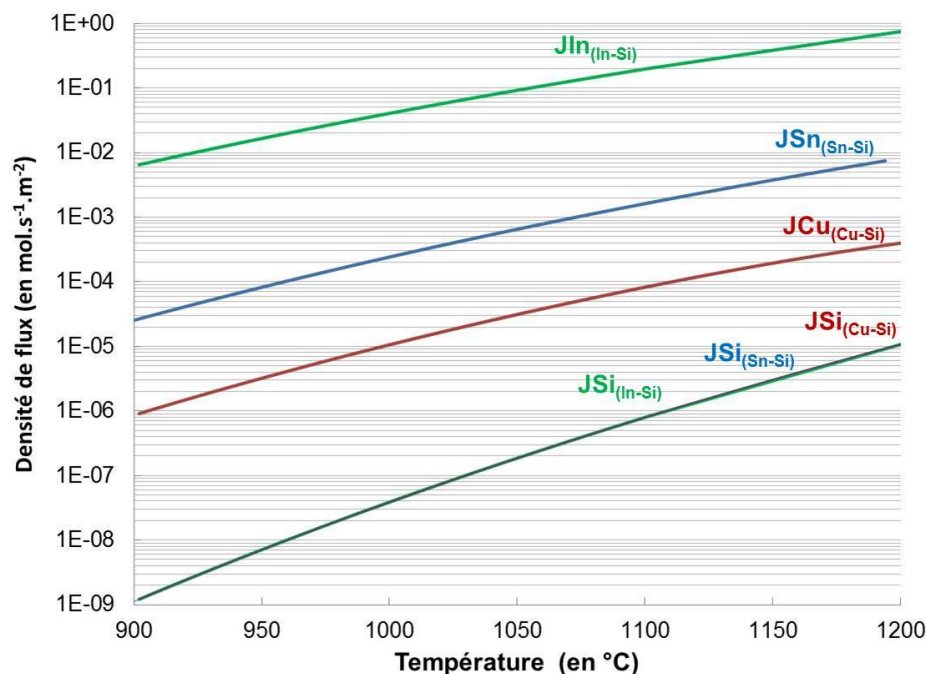


Figure III.4 : Densité de flux d'évaporation de In, Cu, Sn et Si pour différents bain (M-Si) à l'équilibre en fonction de la température de la surface libre sous vide secondaire (équation III.13).

Température surface du bain (en °C)	JSi/JIn (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	JSi/JCu (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	JSi/JSn (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
900	2 10 ⁻⁷	1 10 ⁻³	4 10 ⁻⁵
1000	1 10 ⁻⁶	4 10 ⁻³	1 10 ⁻⁴
1100	4 10 ⁻⁶	1 10 ⁻²	5 10 ⁻⁴
1200	1 10 ⁻⁵	3 10 ⁻²	1 10 ⁻³

Tableau III.3 : Rapport de la densité de flux d'évaporation du Si sur la densité de flux d'évaporation du solvant en fonction de la température sous vide secondaire pour trois bains M-Si à l'équilibre.

Une autre approche très souvent utilisée en métallurgie pour la purification de métaux liquides sous vide (et qui sera utile également pour le choix des dopants) permet de démontrer que la densité de flux du Si est négligeable. Cette approche, introduite par Olette [OLETTE60], considère l'évaporation sous vide comme une distillation fractionnée et établit un critère d'élimination sous vide d'une impureté (critère d'Olette). Le coefficient de distillation ou de séparation noté ϵ s'écrit, pour la purification du métal M₁ :

$$\varepsilon = \frac{\gamma(M_2)P_{M_2}^{sat}}{\gamma(M_1)P_{M_1}^{sat}} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (\text{III.16})$$

Où $\gamma(M_1)$ et $\gamma(M_2)$ sont respectivement les coefficients d'activité de M_1 et M_2 dans l'alliage M_1 - M_2 , $P_{M_1}^{sat}$ et $P_{M_2}^{sat}$ les pressions de vapeur saturante des corps purs, et M_1 et M_2 les masses molaires. La purification de M_1 est alors possible si ε est supérieur à 1 et le départ de M_2 est d'autant plus rapide que ε est grand.

Ainsi le coefficient de séparation défini par Olette est calculé pour le Si dans le cas des trois alliages M-Si étudiés. D'après le tableau III.4, le coefficient de séparation est inférieur à 1 pour chacun des solvants.

Température surface du bain (en °C)	$\varepsilon_{\text{Si/In}}$	$\varepsilon_{\text{Si/Cu}}$	$\varepsilon_{\text{Si/Sn}}$
900	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
1000	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
1100	$8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
1200	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients de séparation définis par Olette en fonction de la température pour trois bains M-Si à l'équilibre.

En conclusion, le flux d'évaporation du Si par rapport au flux d'évaporation des métaux des bains étudiés est négligeable. Cependant, bien que le flux d'évaporation du Si soit très faible, il n'est pas exclu que la perte de Si soit significative par rapport au flux de Si déposé. Cette hypothèse sera vérifiée en fin du chapitre en comparant le flux de Si évaporé avec l'expression du flux de Si déposé à l'interface solide-liquide. Par la suite, il est considéré que le Si ne s'évapore pas dans la gamme de températures étudiée pour chaque solvant.

II.A.2.c Influence de la paroi froide de condensation sur la densité de flux net d'évaporation

Ce paragraphe étudie l'influence de la pression de vapeur saturante au niveau de la paroi froide sur la densité de flux net d'évaporation.

Pour cela, la pression partielle du métal est prise en compte, en considérant un film de solvant condensé sur la paroi froide. Ainsi la pression partielle au niveau de la paroi froide est égale à la pression de vapeur saturante du solvant à la surface de condensation, $P_M^{sat(T_c)}$. De plus, il est admis que le transfert dans le gaz ne limite pas l'évaporation (pas de réflexion dans le gaz). La pression de vapeur saturante dépendant de la température, c'est finalement l'influence de la température de la surface de condensation sur la densité de flux d'évaporation net qui est étudiée.

$$J_M = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi RM}} \left[\frac{p_M^e}{\sqrt{T_{L/V}}} - \frac{p_M^{sat(T_c)}}{\sqrt{T_c}} \right] \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{III.17})$$

$p_M^{sat(T_c)}$ doit être prise en compte si la densité de flux d'évaporation du solvant calculée à partir de la relation (III.17) est 1% plus faible que la densité de flux d'évaporation brut (équation III.13).

A partir de cette relation, $p_M^{sat(T_c)}$ limite est déterminée et la température maximale correspondante pour laquelle le flux d'évaporation ne sera pas limité par la surface de condensation est déduite. D'après la figure III.5, la condition, pour laquelle la pression de vapeur saturante au niveau de la paroi froide devient négligeable dans l'expression de la densité de flux d'évaporation, nécessite une différence de température entre la surface libre et la surface de condensation comprise entre 188 et 324°C, suivant la température de la surface libre et le type de solvant. Cette différence de température est plus importante lorsque la température de la surface libre augmente. Il faut également remarquer que les températures limites de la paroi froide sont assez proches pour chacun des solvants étudiés.

Expérimentalement, la hauteur de la cavité et de la paroi froide ont été ajustées pour que la température de surface de condensation n'ait aucune influence sur le flux d'évaporation. Les expériences sur la cinétique d'évaporation sont reportées dans la partie II.A du chapitre IV. Pour une distance minimale $H(t=0)=36\text{mm}$, la température de la paroi froide n'excède pas 750°C pour une température $T_{L/V}$ de 1016°C, par exemple (voir Figure IV.15, 2)). Par la suite, l'effet de la température de la paroi froide est considéré comme négligeable.

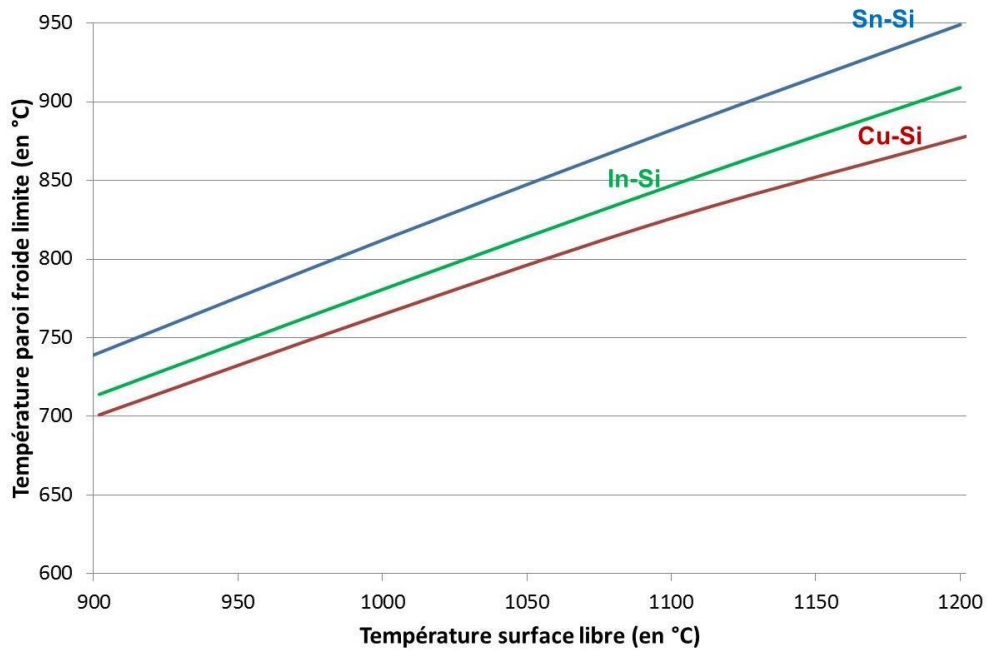


Figure III.5 : T_c limite pour lesquelles la densité de flux d'évaporation n'est pas limitée par la condensation sur la paroi froide.

II.A.2.d Influence de la géométrie du dispositif expérimental sur la densité de flux d'évaporation

Les expériences d'évaporation sous vide pour la vérification de la cinétique d'évaporation du solvant ont lieu dans une cavité qui dispose d'un orifice qui laisse s'échapper le flux de métal évaporé (voir chapitre IV, partie II.A.1.). On parlera de phénomène d'effusion [BLANCHI97]. La conductance du dispositif d'évaporation est calculée pour déterminer son influence sur la limitation ou non du flux d'évaporation. Pour cela, celui-ci peut être modélisé par un empilement de canalisations cylindriques (Figure III.6).

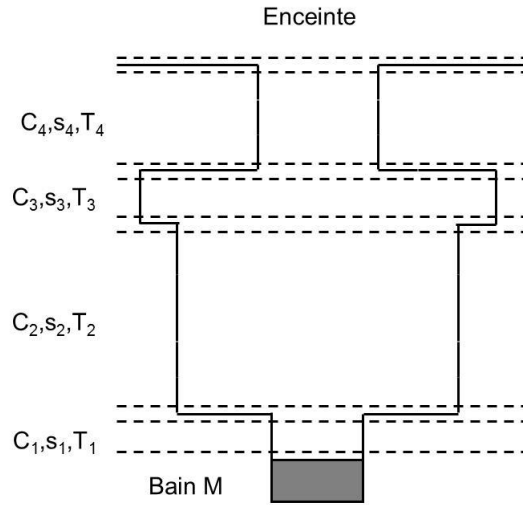


Figure III.6 : Schéma simplifié représentant les différentes parties de la cavité : C_i est la conductance d'un tube cylindrique calculé pour un régime moléculaire, s_i la section du cylindre et T_i la température moyenne correspondante.

Dans le cas d'une canalisation cylindrique, la conductance est définie par :

$$C = \frac{Q_M}{(p_1 - p_2)} \quad (\text{III.18})$$

Avec Q_M , le flux d'évaporation du métal (mol.s^{-1}) et p_1 et p_2 , les pressions à l'entrée et à la sortie du cylindre, respectivement (Pa).

Cette formule peut être vue comme une loi d'Ohm en électricité où l'intensité résulte du produit de la conductance par la différence de potentiel. En effet, les règles d'association des conductances sont les mêmes que celles utilisées pour l'association des condensateurs en électricité. Ainsi pour des conductances en série :

$$\frac{1}{C_{\text{serie}}} = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad (\text{III.19})$$

En régime moléculaire, la conductance d'une canalisation cylindrique de longueur dz et de rayon r est définie par [DELAFOSSÉ61] :

$$C(z) = \frac{Q}{RTdp} = \frac{8\pi r^3}{3dz\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{III.20})$$

Et la conductance totale est définie par :

$$\frac{1}{C_t} = \int_{z=0}^L \frac{1}{C(z)} = \frac{3L}{8r} \frac{\sqrt{2\pi MRT}}{\pi r^2} \quad (\text{III.21})$$

Le facteur $3L/8r$ correspond au facteur de Clausing défini pour une canalisation cylindrique [CLAUSING31]. Cependant Santeler [DELAFOSSÉ61] a introduit un coefficient plus adapté pour le calcul de la conductance de tubes cylindriques de faibles longueurs en régime moléculaire. Ainsi, le facteur de Clausing doit être remplacé par un nouveau facteur tel que :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{3L'}{8r}} \text{ avec } L' = L \left(1 + \frac{1}{3 + \frac{3L}{7r}} \right) \quad (\text{III.22})$$

Ainsi l'expression III.21 devient :

$$C_t = \frac{\alpha S}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{mol.kg}^{-1}.\text{m.s}) \quad (\text{III.23})$$

Avec S , la section de surface du cylindre (m^2).

A partir des caractéristiques géométriques et du profil de température des parois de la cavité, il est alors possible de calculer la conductance totale et d'en déduire la densité de flux d'évaporation maximale qui peut s'évaporer en fonction du solvant.

Le profil de température des parois de la cavité a d'abord été mesuré pour une température de consigne de 1100°C avec un bain pur d'Sn (soit 1157°C en surface du bain). Les mesures ont été réalisées au niveau des différentes extrémités des tubes cylindriques constituant la cavité. Les caractéristiques géométriques, le profil de température de la cavité et les valeurs de conductance de chaque section de cylindre et la conductivité totale sont exposés dans le tableau III.5.

Cylindre n°	L (mm)	Diamètre (mm)	Temp. moy. (°C)	Facteur de Clausing	Section de surface (m^2)	C_i ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{m.s}$)	C_t ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{m.s}$)
1	2	14	1156	0,9	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
2	27	30	1139	0,5	$7,07 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	
3	3	36	1041	0,9	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	
6	19	20	704	0,5	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	

Tableau III.5 : Caractéristiques géométriques (longueur, diamètre, facteur de Clausing et section de surface), températures et conductances des différentes parties constituant la cavité expérimentale et représentées sur la figure III.6. Le profil de température indiqué dans ce tableau correspond à des mesures de températures effectuées pour une température de consigne de 1100°C (soit 1157°C en surface du bain).

La densité de flux d'évaporation d'un bain d'Sn pur est déterminée expérimentalement à partir de la mesure de perte de masse en solvant suite à un cycle d'évaporation sous vide secondaire, afin de vérifier la cohérence du calcul de conductance. Les résultats montrent que la valeur de la densité de flux d'évaporation calculée à partir de la conductance estimée est proche de celle obtenue expérimentalement en régime moléculaire (Tableau III.6), ce qui démontre que le flux d'évaporation est limité par la cavité et son orifice.

méthode	J_{Sn} théorique (th) (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	J_{Sn} (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	rapport $J_{Sn\ th} / J_{Sn}$
Calcul de la conductance	4,5 . 10 ⁻³	1,8 . 10 ⁻³	2,5
Calibration expérimentale		2,56 . 10 ⁻³	1,8

Tableau III.6 : Valeurs des densités de flux d'évaporation de Sn calculée à partir de la conductance estimée et obtenue par l'expérience en régime moléculaire libre pour une température de consigne de 1100°C (soit 1157°C à la surface du bain d'étain). Ces valeurs sont comparées à la valeur théorique obtenue par l'équation III.13.

Ainsi, la conductance du montage dans l'évaluation du flux d'évaporation devra être prise en compte en fonction de la géométrie et du profil thermique de la cavité et de son orifice d'effusion. La détermination de cette conductance pourra se faire en appliquant le modèle précédent ou par une simple calibration expérimentale à partir de la mesure de la perte de masse suite à l'évaporation d'un bain métallique en régime moléculaire.

II.A.2.e Conclusion

En régime moléculaire, lorsque la couche de Knudsen s'étend sur tout le volume entre la surface libre et la surface de condensation, et qu'il n'y a pas de réflexion des particules en phase gazeuse ou niveau de la surface de condensation, alors la densité de flux d'évaporation brut du solvant métallique peut s'exprimer suivant la loi de Langmuir (eq. III.13).

La densité de flux d'évaporation du Si est négligeable par rapport à la densité de flux d'évaporation des trois solvants métalliques étudiés dans la gamme de températures étudiée. On considère que le Si ne s'évapore pas. La validité de cette hypothèse sera vérifiée à la fin de ce chapitre en comparant ce flux avec le flux de Si déposé.

L'étude de l'influence de la paroi froide (ou surface de condensation) a montré que la température de la paroi froide doit être relativement élevée pour que sa pression de vapeur limite la densité de flux d'évaporation net au niveau de la surface libre. Or d'après le profil thermique de la cavité expérimentale, la pression de vapeur au niveau de la surface de condensation peut être négligée.

En revanche, la géométrie du dispositif pour l'évaporation du solvant limite le flux d'évaporation (d'un facteur ~2 dans le cas de la configuration expérimentale utilisée). Il est

donc nécessaire de calculer ou de mesurer la conductance de chaque nouvelle géométrie de dispositif pour pouvoir prendre en compte son influence sur le flux d'évaporation du solvant.

II.A.3 Régime diffusif

Précédemment, le régime où le transport dans le gaz permet d'atteindre les pertes de matières les plus importantes a été étudié. D'après cette étude, la température est un paramètre permettant de limiter sensiblement le flux d'évaporation du solvant. Cependant, dans certains cas, il peut être plus intéressant de limiter le flux d'évaporation du solvant par un gaz neutre incondensable ; par exemple pour le Zn mais aussi l'In dont les pressions de vapeur sont relativement élevées à hautes températures. D'autre part, dans le cas d'une application industrielle, le coût d'un système de pompage permettant d'atteindre un vide poussé dans la chambre peut être un véritable frein au développement de la technique d'EPLES. Dans cette partie, l'évaporation d'un solvant limitée par un gaz neutre incondensable (typiquement de l'Ar) est donc abordée en se limitant au cas purement diffusif.

II.A.3.a Hypothèses et limites de l'étude

La phase gazeuse est délimitée par l'espace entre la surface du bain et la paroi froide de condensation (hauteur de la cavité).

La présence du gaz peut réduire l'évaporation du solvant si sa pression est supérieure à la pression d'équilibre du solvant. La pression du gaz est telle que le nombre de Knudsen est inférieur à 0,01. Il devient alors possible d'appliquer les équations de la mécanique classique des milieux continus. Ainsi l'influence de la pression d'argon (Ar) est étudiée, ici, dans une gamme de pressions comprises entre 1 mbar et 10 mbar. Il est supposé que les deux espèces majoritaires dans le gaz sont l'Ar et le métal évaporé.

Dans ces conditions, il subsiste une discontinuité hydrodynamique au voisinage de la surface libre, mais cette couche de Knudsen est suffisamment mince pour pouvoir négliger le saut de température (Tableau III.7, Figure III.7). Ainsi l'expression III.14 devient ([OZBERK86, ZHENG11], Annexe D) :

$$J_M = \frac{\alpha(p_M^e - p_M^{Knud})}{\sqrt{2\pi RT_{L/V} M_M}} (mol.s^{-1}.m^{-2}) \quad (III.24)$$

Au voisinage de la surface de condensation, la couche de Knudsen est petite. Au-delà, le transport dans le gaz se fait uniquement par diffusion dans cette gamme de pression et la variation de concentration dans le gaz est supposée linéaire (régime de diffusion pure). Enfin, la température en surface est suffisamment froide pour considérer la pression de vapeur du métal négligeable au niveau de la paroi.

P (mbar)	T(°C)	
	900	1200
1	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
5	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
10	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$

Tableau III.7 : Valeur du libre parcours moyen (en m) calculé en fonction de la température moyenne du gaz et de la pression dans l'enceinte.

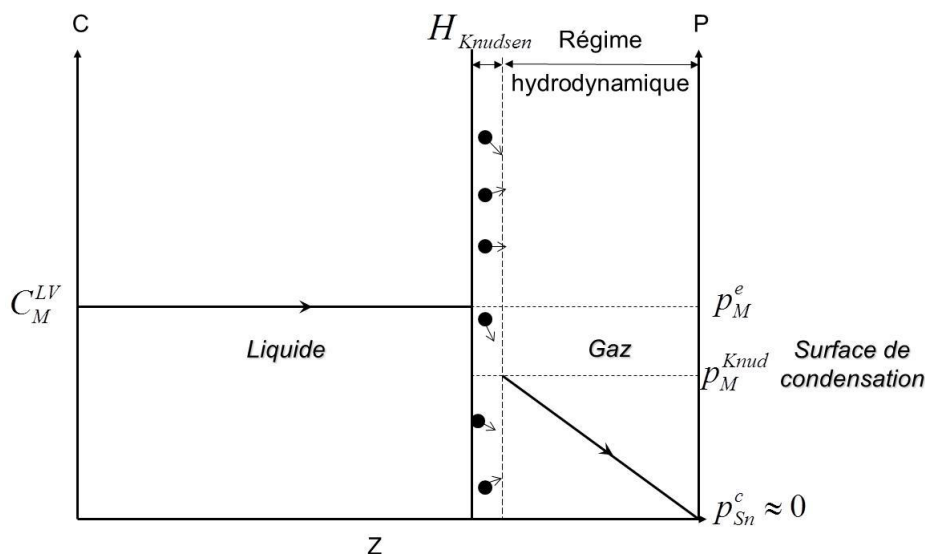


Figure III.7 : Schéma du modèle décrivant les étapes de transport des atomes de métal évaporé dans la phase gazeuse durant l'évaporation : régime de diffusion pure.

II.A.3.b Densité de flux d'évaporation en régime hydrodynamique

Le transfert dans la phase gazeuse se fait en diffusion pure entre la couche de Knudsen et la surface de condensation (Figure III.7). Pour déterminer la densité de flux de matière, à travers cette couche hydrodynamique par diffusion, on peut appliquer la première loi de Fick [BIRD60, INCROPERA96]:

$$J_M = -CD_{M-Ar(g)} \frac{dx_M}{dz} + x_{M,z} (J_M + J_{Ar}) \quad (\text{III.25})$$

Avec :

- J_M : densité de flux de diffusion du métal évaporé ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$),
- C : concentration molaire totale des espèces Ar et M dans la solution gazeuse (mol.m^{-3}),
- $D_{M-Ar(g)}$: le coefficient de diffusion gazeux du métal dans l'argon ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). La méthode pour la détermination du coefficient de diffusion dans la phase gazeuse est donnée dans l'annexe E.

Cette équation montre que la densité de flux de diffusion suivant la composante z est la somme de deux termes : $x_M (J_M + J_{Ar})$, correspondant à la densité de flux molaire du

métal résultant du mouvement global du gaz et le terme $-CD_{M-Ar(g)} \frac{dx_M}{dz}$ qui est la densité de flux molaire du solvant résultant de la diffusion du solvant.

Dans l'approximation d'un état quasi stationnaire, la densité de flux molaire absolu du métal doit être constant si bien que :

$$\frac{\partial J_M}{\partial z} = 0 \quad (III.26)$$

L'équation (III.25) peut s'écrire :

$$J_M = -\frac{D_{M-Ar(g)}}{RT} \frac{dp_M}{dz} + \frac{p_M}{p_{tot}} (J_M + J_{Ar}) \quad (III.27)$$

L'Ar doit diffuser dans l'enceinte jusqu'à l'interface liquide-gaz. Cependant si l'on considère que l'Ar est insoluble dans le solvant, la condition d'un état stable est maintenue seulement si la diffusion de l'Ar est en équilibre avec le mouvement du gaz dans l'enceinte. Ainsi le flux molaire absolu d'Ar est nul.

En intégrant l'équation (III.26) à partir de l'expression précédente, on obtient [INCROPERA96] :

$$J_M = -\frac{D_{M-Ar(g)} P}{RTH} \ln \left(\frac{1 - p_M^c / P}{1 - p_M^{Knud} / P} \right) \quad (III.28)$$

Avec :

- p_M^{Knud} : pression de vapeur du métal à l'interface couche de Knudsen- phase gazeuse (Pa),

Où :

$$p_M^{Knud} = x_M^{Knud} P \quad (III.29)$$

avec x_M^{Knud} la composition du gaz à l'interface couche de Knudsen-phase gazeuse et P la pression totale dans la phase gazeuse (Pa).

- H : distance entre l'interface couche de Knudsen-phase gazeuse et la surface de condensation, supposée constante (m).

- p_M^c : pression de vapeur du métal au niveau de la paroi froide (Pa).

Si p_M^c est prise égale à 0, l'équation (III.28) devient :

$$J_M = -\frac{D_{M-Ar(g)}}{RTH} \frac{\ln(1 - x_M^{Knud})}{x_M^{Knud}} \cdot p_M^{Knud} \quad (III.30)$$

Ou encore :

$$J_M = -\frac{D_{M-Ar(g)} P}{RTH} \ln(1 - x_M^{Knud}) \quad (III.31)$$

II.A.3.c Influence de la présence d'un gaz incondensable sur le flux d'évaporation

En régime permanent, les densités de flux décrivant le transfert de masse à l'interface liquide-gaz (dans la couche de Knudsen), et le transfert de masse dans la phase gazeuse, sont égales à un moment donné (figure III.7, équations III.24 et III.31).

Ainsi on a :

$$J_M = -\frac{D_{M-Ar(g)}}{RTH} p_M^{Knud} \frac{\ln(1-x_M^{Knud})}{x_M^{Knud}} = \frac{\alpha(p_M^e - p_M^{Knud})}{\sqrt{2\pi RTM_M}} \quad (III.32)$$

En combinant les deux termes, il est possible d'exprimer p_M^{Knud} tel que :

$$p_M^{Knud} = p_M^e + \frac{D_{M-Ar(g)}}{RTH} \cdot \ln(1-x_M^{Knud}) \cdot \frac{p_M^{Knud}}{x_M^{Knud}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi RTM_M}}{\alpha} \quad (III.33)$$

Ou

$$x_M^{Knud} = \frac{p_M^e}{P} + \frac{D_{M-Ar(g)}}{RTH} \cdot \ln(1-x_M^{Knud}) \cdot \frac{\sqrt{2\pi RTM_M}}{\alpha} \quad (III.34)$$

A partir de l'expression (III.33), il est possible d'exprimer p_M^{Knud} en fonction p_M^e tel que :

$$p_M^{Knud} = p_M^e \left(1 - \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi M_M}{RT}} \cdot \frac{D_{M-Ar(g)}}{H} \cdot \frac{\ln(1-x_M^{Knud})}{x_M^{Knud}} \right)^{-1} \quad (III.35)$$

En injectant cette expression dans le premier terme de l'équation (III.32), l'expression de la densité de flux d'évaporation globale devient :

$$J_M = \frac{1}{RT} p_M^e \left(\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi M_M}{RT}} - \frac{H}{D_{M-Ar}} \frac{x_M^{Knud}}{\ln(1-x_M^v)} \right)^{-1} (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (III.36)$$

Où x_M^{Knud} est calculée à partir de l'équation III.34.

Afin d'étudier l'influence de la pression d'Ar sur le flux d'évaporation en régime diffusif, la variation de la densité de flux en fonction de la pression dans l'enceinte est tracé sur la figure III.8 pour différentes températures dans le cas de l'In (avec $H=0,036\text{mm}$). Le choix de cette étude s'est porté sur l'In plutôt que le Sn ou le Cu, car la pression de vapeur saturante de l'In est très élevée au-dessus de 1050°C ($> 10^{-1} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), et l'utilisation d'un gaz pour maîtriser le flux d'évaporation peut présenter un réel intérêt pour ce solvant.

En régime diffusif, le transfert du métal évaporé dans la couche hydrodynamique est l'étape limitante du procédé d'évaporation. En effet, la figure III.8 montre que la densité de flux d'évaporation de l'In baisse fortement en présence d'un gaz d'Ar, même pour de faibles pressions (1 mbar). Par rapport à l'évaporation sous vide, la densité de flux d'évaporation de

l'In à température constante est environ 40 fois plus faible pour une pression d'Ar de 1mbar et 400 fois plus faible pour une pression d'Ar de 10 mbar. Il est donc possible de diminuer la densité de flux d'évaporation en abaissant la température de fonctionnement, ou en augmentant la pression dans l'enceinte.

Il est intéressant de constater sur ce graphe que des densités de flux molaire équivalentes peuvent être atteintes en régime moléculaire et en régime diffusif, en jouant sur la température. Par exemple à 1200°C sous une pression d'Ar d'1 mbar et à 1000°C en régime moléculaire ($P < 10^{-3}$ mbar), les densités de flux sont du même ordre de grandeur, $2,4 \cdot 10^{-2}$ et $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ respectivement.

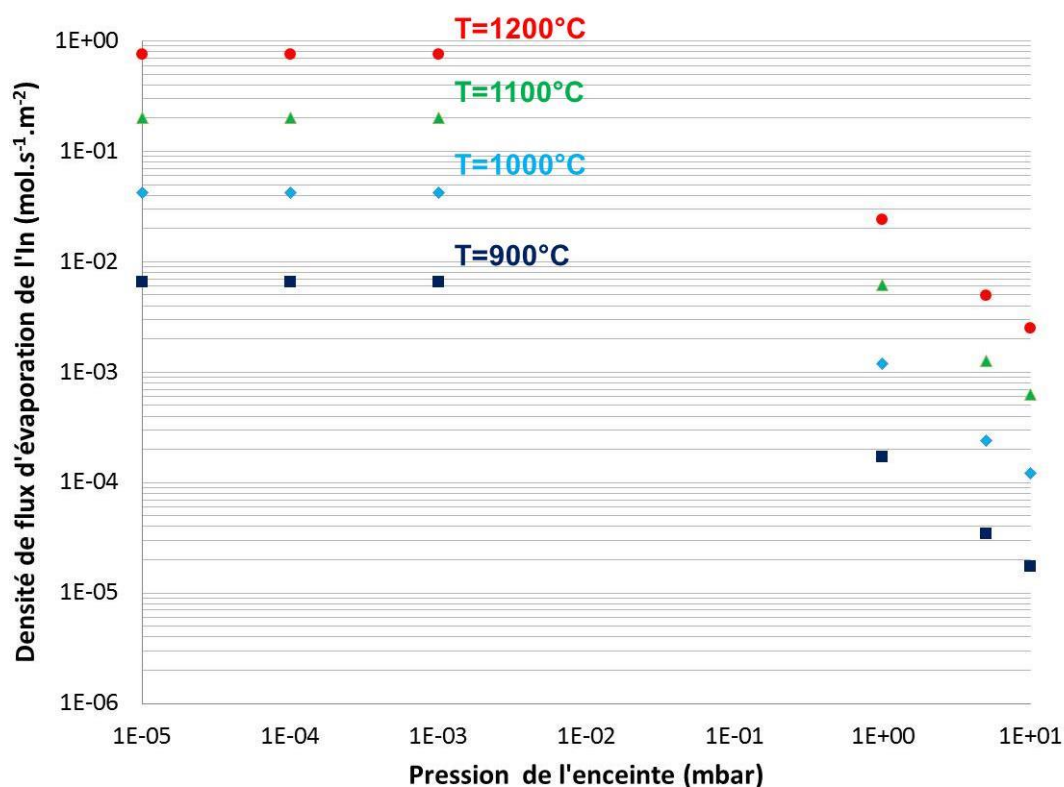


Figure III.8 : Variation de la densité de flux théorique de l'In en fonction de la pression dans l'enceinte pour différentes températures (avec $H=0,036\text{mm}$).

II.A.3.d Conclusion

L'influence de la présence d'un gaz incondensable sur le transport du solvant dans la phase gazeuse a été étudiée dans un cas purement diffusif. Il est montré que le transfert du métal évaporé dans la couche hydrodynamique est l'étape limitante du procédé d'évaporation et que la densité de flux d'évaporation du solvant peut être contrôlée sensiblement en ajustant la pression du gaz dans l'enceinte.

L'intérêt de travailler sous pression à plus haute température est de conserver un régime où le transport dans le liquide est limité par le transfert de masse ou encore de limiter la différence de vitesses de croissance entre les différentes orientations cristallines, dans le cas de l'application du procédé EPLES sur substrat multicristallin par exemple.

II.B Transport dans la phase liquide

Le transport de matière dans la phase liquide joue un rôle essentiel dans la croissance en solution. En effet, le transport de soluté est à l'origine de la croissance, en sens inverse du transport du solvant dans ce cas. Ce transport est assuré par diffusion en l'absence de mouvement du liquide. Mais, en pratique, les mouvements de convection présents au sein du liquide contribuent à ce transport et peuvent le gouverner.

Dans un premier temps, la convection est abordée en considérant uniquement la convection naturelle. Les effets de la convection dans la phase liquide et les critères permettant de stabiliser les mouvements de convection de manière à avoir un transport homogène dans la phase liquide seront détaillés ci-après.

Dans un deuxième temps, les flux de matière aux interfaces du système sont modélisés afin de déterminer la vitesse de retrait de l'interface liquide-gaz et la vitesse de croissance. Les conditions pour lesquelles le transport dans la phase liquide peut devenir limitant dans le procédé d'EPLES seront également étudiées.

II.B.1 La convection

II.B.1.a Convection naturelle

On parle de convection naturelle lorsque les forces de flottabilité dues aux variations de masse volumique au sein d'un fluide mettent celui-ci en mouvement. Les variations de masse volumique peuvent résulter d'échanges de chaleur ou de transferts de masse lorsqu'un fluide est composé de plusieurs constituants. A l'exception des essais de croissance en microgravité, les mouvements de convection naturelle apparaissent dans toutes les configurations de croissance en phase liquide.

La convection naturelle a fait l'objet de nombreuses études dans des liquides transparents car elle peut y être visualisée. La zone de chauffage d'un liquide influence la direction des rouleaux de convection. Quand le chauffage latéral prévaut, la direction du fluide est descendante au centre du liquide et ascendante en périphérie (cas rencontré dans cette thèse). Cette direction est inversée quand le chauffage s'effectue par le bas [PESHEV83].

Les mouvements convectifs qui se développent dans le fluide, associés à la convection naturelle, sont caractérisés par des nombres adimensionnels: le nombre de Rayleigh Ra ou le nombre de Grashof Gr , le nombre de Prandtl Pr et le facteur de forme $A = L/d$ (rapport entre la hauteur du liquide et le diamètre du creuset). Le nombre de Prandtl est défini comme le rapport entre la viscosité cinématique (ν en $m^2.s^{-1}$) et la diffusivité thermique (α en m^2/s) ; le nombre de Schmidt, Sc , est l'équivalent du nombre de Prandtl pour les transferts de masse, il est défini comme le rapport entre la viscosité cinématique et le coefficient de diffusion massique (D en $m^2.s^{-1}$) :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} ; Sc = \frac{\nu}{D} \quad (III.37)$$

Le nombre de Prandtl compare la rapidité des phénomènes thermiques et des phénomènes hydrodynamiques dans un fluide. Un Prandtl élevé indique que le profil de température dans le fluide sera fortement influencé par le profil de vitesse. Un Prandtl faible indique que la conduction thermique est tellement rapide que la vitesse de convection a peu d'effet sur le transfert de chaleur et donc sur le profil de température. Pour les solvants métalliques envisagés, les nombres de Pr sont petits devant l'unité, le transport de chaleur par convection peut être considéré comme négligeable.

A contrario, les nombres de Sc sont très supérieurs à l'unité ($Sc \sim 10$) ce qui signifie qu'un mouvement de convection même modéré peut avoir un effet significatif sur le transport de soluté (voir Annexe B).

Le facteur de forme A est un nombre adimensionnel fonction de la géométrie du liquide. Ce paramètre ajustable permet de définir les conditions de stabilité du fluide ainsi que les critères de symétrie des mouvements de convection.

L'intensité convective naturelle de l'écoulement est représentée par le nombre de Grashof. Il correspond au rapport de la poussée d'Archimède et des forces visqueuses :

$$Gr_{thermique} = \frac{g\beta_t \Delta T R^3}{\nu^2} ; Gr_{solutal} = \frac{g\beta_s \Delta C R^3}{\nu^2} \quad (III.38)$$

Avec g le vecteur gravité, ΔT la différence de température motrice de la convection, horizontale ou verticale (en K), R la distance caractéristique sur laquelle se développe la boucle de convection (en m), β_t la dilatabilité thermique (en K^{-1}), β_s le coefficient de dilation chimique (en $m^3 \cdot mol^{-1}$) :

$$\beta_t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,C} ; \beta_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{P,T} \quad (III.39)$$

Les nombres adimensionnels de Rayleigh thermique et solutal sont définis de la façon suivante :

$$Ra_{thermique} = Gr_{thermique} Pr \quad (III.40)$$

$$Ra_{solutal} = Gr_{solutal} Sc \quad (III.41)$$

Ce nombre adimensionnel caractérise le transfert de chaleur ou de masse au sein d'un fluide. Pour le cas où on considère une différence de température verticale, avec le fluide chaud en bas, un nombre de Rayleigh critique, Ra_c , peut être défini en transfert de chaleur, correspondant aux conditions suffisantes pour la mise en place des premiers rouleaux de convection. En dessous de cette valeur, la convection naturelle n'a pas lieu. En convection thermique, Ra_c n'est pas fonction du nombre de Prandtl (et donc de la nature du fluide) mais varie avec le facteur de forme A comme une fonction croissante. C'est à dire que $Ra_c = 3700$ pour $A = 1$, $Ra_c = 2250$ pour $A = 0,5$ et décroît de façon asymptotique vers la valeur $Ra_c = 1707$ pour le cas limite $A = 0$ [CARRUTHERS76, TOUIHRI99]. En convection solutale, Ra_c ne dépend pas du nombre de Schmidt et l'on retiendra la valeur $Ra_c = 1770$ [LONG74].

Précisons qu'il n'existe pas, en pratique de zone sans convection en dessous de Ra_c . L'existence d'un gradient thermique radial, même très faible, en est à l'origine (moteur de l'apparition de la convection).

Outre le critère de stabilité du liquide, se pose aussi la question du caractère asymétrique du mouvement du liquide. Soumis à un gradient de température lors d'un chauffage à partir des parois latérales, les mouvements de convection sont symétriques avec un flux descendant au centre et un flux ascendant en périphérie. C'est le cas notamment dans les procédés de Bridgman Vertical. Cette symétrie axiale est perdue (sans pour autant que la convection dans le fluide devienne turbulente) lorsque le facteur de forme augmente. La valeur limite du facteur de forme varie dans la littérature. Carruthers donne une valeur limite de $A = 0,5$ au-dessus de laquelle les mouvements de convection deviennent asymétriques [CARRUTHERS76].

II.B.1.b Relation convection – stabilisation

Les effets de la convection

Les mouvements convectifs présents dans le liquide contribuent au transport des espèces dissoutes ainsi qu'à l'homogénéisation de la composition du liquide (concentration moyenne en soluté). Cette contribution est souvent prédominante par rapport au transport par diffusion au cœur du bain. Par contre, la contribution des mouvements convectifs s'annule au voisinage de l'interface de croissance, de sorte qu'il existe toujours une zone proche de celle-ci où la diffusion contribue au transport (Figure III.9).

Cette zone est appelée couche limite, notée δ_L et δ'_L au niveau des interfaces de cristallisation et d'évaporation du bain respectivement. Le reste du liquide étant à composition constante grâce à la convection, les variations de composition se font uniquement à travers cette couche limite de diffusion. Les différents types de convection ont pour effet global la réduction de l'épaisseur de cette couche par rapport à sa valeur maximale D_M/V_i qu'elle atteint en régime diffusif pur avec D_M le coefficient de diffusion et V_i la vitesse de cristallisation ou la vitesse de l'interface liquide-gaz.

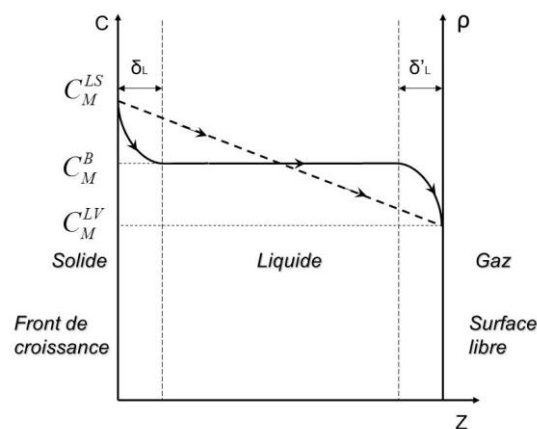


Figure III.9: Schéma du profil de concentration en solvant et de la densité de la solution liquide pour le régime diffusif pur (trait en pointillé) et le régime convecto-diffusif (trait plein).

Effet de stabilisation

Puisque la convection peut affecter la croissance en promouvant ou non le transport du soluté dans le bain, il est intéressant, au moins à titre de recherche, de croître une couche de Si en l'absence de convection. A partir de la réécriture du nombre de Grashof (Eq. III.38), plusieurs moyens peuvent être définis pour éliminer ou atténuer la convection dans le bain [NERAD86] :

$$Gr_{thermique} = g \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \Delta T \frac{L^3}{\mu^2} \quad (\text{III.42})$$

$$Gr_{solutale} = g \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \Delta C \frac{L^3}{\mu^2} \quad (\text{III.43})$$

La convection naturelle peut être éliminée si l'un des facteurs des équations (III.42) et (III.43) est réduit à zéro : expérience en microgravité ($g \rightarrow 0$), viscosité du fluide élevée ($\mu \rightarrow \infty$), croissance à l'échelle microscopique ($L^3 \rightarrow 0$), système à faible variation de densité ($\frac{\partial \rho}{\partial T} \rightarrow 0$ ou $\frac{\partial \rho}{\partial C} \rightarrow 0$) ou encore configuration expérimentale stabilisante ($\frac{\partial \rho}{\partial z} \leq 0$).

C'est cette dernière approche qui est intéressante (les autres conditions n'étant pas atteignables), car elle est basée sur l'orientation de la configuration expérimentale permettant d'obtenir un gradient de densité qui inhibe la convection plutôt que de la promouvoir. La figure III.9 illustre la variation de la densité dans le bain métallique dans le cas de la configuration expérimentale étudiée.

Lors de la phase croissance, le métal est rejeté à l'interface solide-liquide et le Si s'épuise ce qui crée un gradient de densité négatif suivant l'axe z ($\frac{\rho_{Sn}}{\rho_{Si}} = \frac{\rho_{In}}{\rho_{Si}} = 3.1$ et $\frac{\rho_{Cu}}{\rho_{Si}} = 3.8$) qui stabilise et inhibe les mouvements de convection.

De même, au niveau de la surface libre, le métal s'évapore et la concentration en soluté augmente proche de l'interface créant également un gradient de densité négatif suivant l'axe z .

Ensuite, la présence d'un gradient de température positif va aussi créer un gradient de densité négatif dans la solution suivant l'axe z , et stabiliser les mouvements de convection.

Ainsi, dans la suite de ce travail, seul le gradient thermique radial est pris en compte pour exprimer la convection naturelle dans le bain.

II.B.1.c Détermination des couches limites par OMA (Analyse par Ordre de Grandeur)

Dans ce paragraphe, la méthode pour estimer la couche limite dans une phase liquide est détaillée à partir des équations de conservation. Les mouvements convecto-diffusifs au sein du fluide sont décrits par les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, de l'énergie et du soluté, et par l'équation d'état du fluide considéré incompressible (approximation de Boussinesq) et de type newtonien :

- Equation de la masse dite équation de continuité :

$$V \cdot \nabla W = 0 \quad (\text{III.44})$$

Avec W le vecteur vitesse du fluide.

- Equation de la quantité de mouvement dite équation de Navier Stokes :

$$\frac{\partial W}{\partial t} + (W \cdot \nabla)W = \frac{\nabla P}{\rho_0} + \nu \nabla^2 W + [1 - \beta t(T - T_0)]g \quad (\text{III.45})$$

Où P est la pression. T_0 est la température lorsque la densité est égale à ρ_0 .

- Equation de conservation de l'énergie :

$$\rho_0 C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + W \cdot \nabla T \right) = \lambda \nabla^2 T \quad (\text{III.46})$$

C_p et λ sont la capacité calorifique et la conductivité thermique de la phase solide ou liquide considérée.

- Equation de conservation du soluté :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + W \cdot \nabla C = D_M \nabla^2 C \quad (\text{III.47})$$

Avec C la concentration en soluté et D_M son coefficient de diffusion dans le solvant.

Dans le procédé, l'interface de croissance (solide-liquide) et l'interface d'évaporation (liquide-gaz) varient au cours du temps et il est plus commode d'écrire l'équation de conservation de masse dans le référentiel lié à l'interface suivant la couche diffusionnelle considérée. Ainsi, on peut réécrire l'équation (III.47) dans le référentiel lié à l'interface considérée qui se déplace à la vitesse V :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + W \cdot \nabla C - V \cdot \nabla C = D_M \nabla^2 C \quad (\text{III.48})$$

Pour résoudre cette équation, les hypothèses suivantes sont faites :

- le régime est permanent. Ainsi, les termes $\frac{\partial}{\partial t}$ sont éliminés,
- la vitesse de déplacement de l'interface est faible ; V est faible et donc le terme $(-V) \cdot \nabla C$ devient négligeable,
- les approximations suivantes peuvent s'écrire :

$$D_M \nabla^2 C \approx D_M \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \approx D_M \frac{\Delta C}{\delta^2} \quad (\text{III.49})$$

$$W \cdot \nabla C \approx W(\delta) \frac{\Delta C}{\delta} \quad (\text{III.50})$$

Ainsi à partir de ces hypothèses, l'équation (III.48) devient :

$$W(\delta) \frac{\Delta C}{\delta} = D_M \frac{\Delta C}{\delta^2} \quad (\text{III.51})$$

On en déduit :

$$\delta = \frac{D_M}{W(\delta)} \quad (\text{III.52})$$

Si $\delta < R$, on peut exprimer $W(\delta)$ tel que :

$$W(\delta) = W(\infty) \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \quad (\text{III.53})$$

Avec $W(\infty)$, la vitesse dans la partie homogène de la phase liquide et R , la distance caractéristique sur laquelle se développe la boucle de convection.

En combinant les expressions (III.52) et (III.53), l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{\delta}{R} = \left(\frac{R \cdot W(\infty)}{D_M} \right)^{-1/3} \quad (\text{III.54})$$

La vitesse du fluide peut être estimée en fonction du nombre de Grashof suivant [CAMEL86-GARANDET90] :

$$W(\infty) = \frac{\nu}{RK} Gr \quad (\text{III.55})$$

K est un facteur qui dépend de la géométrie, des conditions aux limites, du ΔT de référence choisi et de la distance R . Pour le cas simple d'un écoulement bidimensionnel dans une cavité carrée, on prend : $K = 144\sqrt{3}$ [CAMEL86].

Lorsque la convection est thermique, il existe également des lois d'échelle qui relient la vitesse du fluide au nombre de Rayleigh [FAVRE08] :

$$\frac{W(\infty)R}{\alpha} = Ra_H^{1/2} Pr^{1/2} \quad si \ Pr << 1 \quad (\text{III.56})$$

A partir des relations III.40, III.54 et III.55, il est possible d'exprimer le nombre de Rayleigh thermique horizontal, Ra_H , la vitesse moyenne des mouvements de convection dans la phase liquide et l'épaisseur des couches limites. Dans le tableau III.8, ces valeurs ont été calculées en fonction de la différence de température horizontale pour chacun des solvants étudiés et une distance $R = 0,7$ cm, correspondant au rayon du creuset de la configuration expérimentale utilisée pour la validation du modèle analytique (voir partie II du chapitre IV).

Dans ce tableau, la tendance suivante est vérifiée : plus le gradient de température horizontal est important (moteur de la convection), plus la vitesse moyenne de la phase liquide est élevée ; ce qui a pour conséquence de réduire l'épaisseur des couches limites dans la phase liquide. D'après les différences de température radiale mesurées expérimentalement

(comprises entre 1 et 10°C) dans le bain, il faut retenir les épaisseurs de couches limites suivantes : $0,4 < \delta < 0,7$ mm pour les bains Sn-Si et In-Si et $0,8 < \delta < 1,9$ mm pour le bain Cu-Si. La vitesse moyenne du fluide est de l'ordre du mm.s^{-1} .

	ΔT (°C)	Ra_H	$W(\infty)$ (cm.s^{-1})	δ_L (mm)
Sn-Si (1100°C)	0,1	13	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,6
	1	$1,3 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,7
	10	$1,3 \cdot 10^3$	1,8	0,3
In-Si (1000°C)	0,1	7,6	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,6
	1	76	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
	10	$7,6 \cdot 10^2$	2,0	0,4
Cu-Si (1100°C)	0,1	1,8	$3,2 \cdot 10^{-3}$	4
	1	18	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,9
	10	$1,8 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,6

Tableau III.8 : Valeurs du nombre de Rayleigh thermique, de la vitesse moyenne du fluide et de l'épaisseur de la couche limite en fonction de la différence de température horizontale dans un bain Sn-Si, In-Si et Cu-Si ($R=0,7\text{cm}$).

II.B.2 Cinétique de transport dans la phase liquide

II.B.2.a Transport dans la phase liquide : surface libre

Dans cette partie, l'influence du transport de masse dans la phase liquide sur le flux d'évaporation du solvant est étudiée. Les conditions (si elles existent), pour lesquelles le transport de matière est limité par la phase liquide, sont déterminées pour chacun des solvants.

Pour cela, on considère que le régime d'écoulement est moléculaire libre dans la phase gazeuse. De cette façon, la densité de flux d'évaporation est maximale dans le gaz.

L'existence d'une couche limite de diffusion à la surface du bain, noté δ_L' , est supposée, due uniquement aux mouvements de convection naturelle dans la phase liquide. Au-delà, la composition du liquide, notée C_M^B , est maintenue homogène par convection. A l'intérieur de la couche limite, le transport de masse se fait uniquement par diffusion et la variation de concentration est linéaire.

Transfert de matière dans le liquide côté gaz

Le flux de matière, par diffusion, à travers une couche limite liquide, noté δ_L' est donné par la première loi de Fick :

$$J_M = D_M(l) \nabla C_M \approx \frac{D_M(l)}{\delta_L'} (C_M^B - C_M^{LV}) \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^2) \quad (\text{III.57})$$

Où J_M est la densité de flux de diffusion du solvant ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), C_M^B est la concentration molaire du solvant dans le bain à l'infini (mol.m^{-3}), C_M^{LV} est la concentration molaire du solvant dans le bain à l'interface liquide-gaz (mol.m^{-3}), $D_M(l)$ est le coefficient de diffusion liquide du métal dans la phase liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), $\delta_{L'}$ la couche limite dans la phase liquide (m).

Selon l'approximation de l'état quasi stationnaire, la densité de flux est conservée. Les flux dans la phase liquide et à la phase gazeuse sont donc égaux, tel que :

$$J_M = \frac{D_M(l)}{\delta_{L'}} (C_M^B - C_M^{LV}) = \frac{\alpha p_M^e}{\sqrt{2\pi RT M_M}} \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{III.58})$$

A partir de l'équation (III.58) l'inconnue C_M^{LV} est déterminée suivant :

$$(C_M^B - \frac{x_M^{LV}}{x_M^{LV} Vm_M + x_{Si}^{LV} Vm_{Si}}) = \frac{\alpha \gamma_M^{LV} x_M^{LV} p_M^{sat}}{\sqrt{2\pi RT M_M}} \cdot \frac{\delta_{L'}}{D_{M(l)}} \quad (\text{III.59})$$

L'expression x_M^{LV} en est déduite :

$$x_M^{LV} = (C_M^B - \frac{1}{Vm_M + (\frac{1}{x_M^{LV}} - 1)Vm_{Si}}) \cdot (\frac{\alpha \gamma_M^{LV} p_M^{sat}}{\sqrt{2\pi RT M_M}} \cdot \frac{\delta_{L'}}{D_{M(l)}})^{-1} \quad (\text{III.60})$$

La résolution de l'équation (III.60) permet de déterminer l'inconnue x_M^{LV} et donc de déterminer la densité de flux de transfert de matière à partir de l'équation (III.58) puis la vitesse de l'interface liquide-gaz :

$$V_{L/V} = \frac{J_M M_M}{\rho_l} \quad (\text{m.s}^{-1}) \quad (\text{III.61})$$

Influence de l'épaisseur de la couche limite sur la densité de flux d'évaporation

A partir de l'expression (III.58), il est possible de déterminer les conditions aux limites pour lesquelles le transport du solvant dans la phase liquide devient limitant en fonction des paramètres suivants : la nature du solvant, la température et l'épaisseur de la couche limite en surface du bain.

Ainsi, la densité de flux d'évaporation du solvant est tracée en fonction de l'épaisseur de la couche limite pour les trois solvants à différentes températures (Figure III.10). Pour restreindre cette étude, la variation de $\delta_{L'}$ se limite à la valeur maximale D_M/V_i qu'elle peut atteindre en régime diffusif pur. Par ailleurs, la concentration du métal dans le bain est supposée égale à celle du diagramme de phase.

Il est postulé que le transport dans la phase liquide devient limitant lorsque la densité de flux d'évaporation diminue de 1% par rapport à la densité de flux d'évaporation calculée lorsque $C_M^B = C_M^{LV}$. A cette condition correspond une valeur de couche limite critique, notée $\delta_{L'c}$.

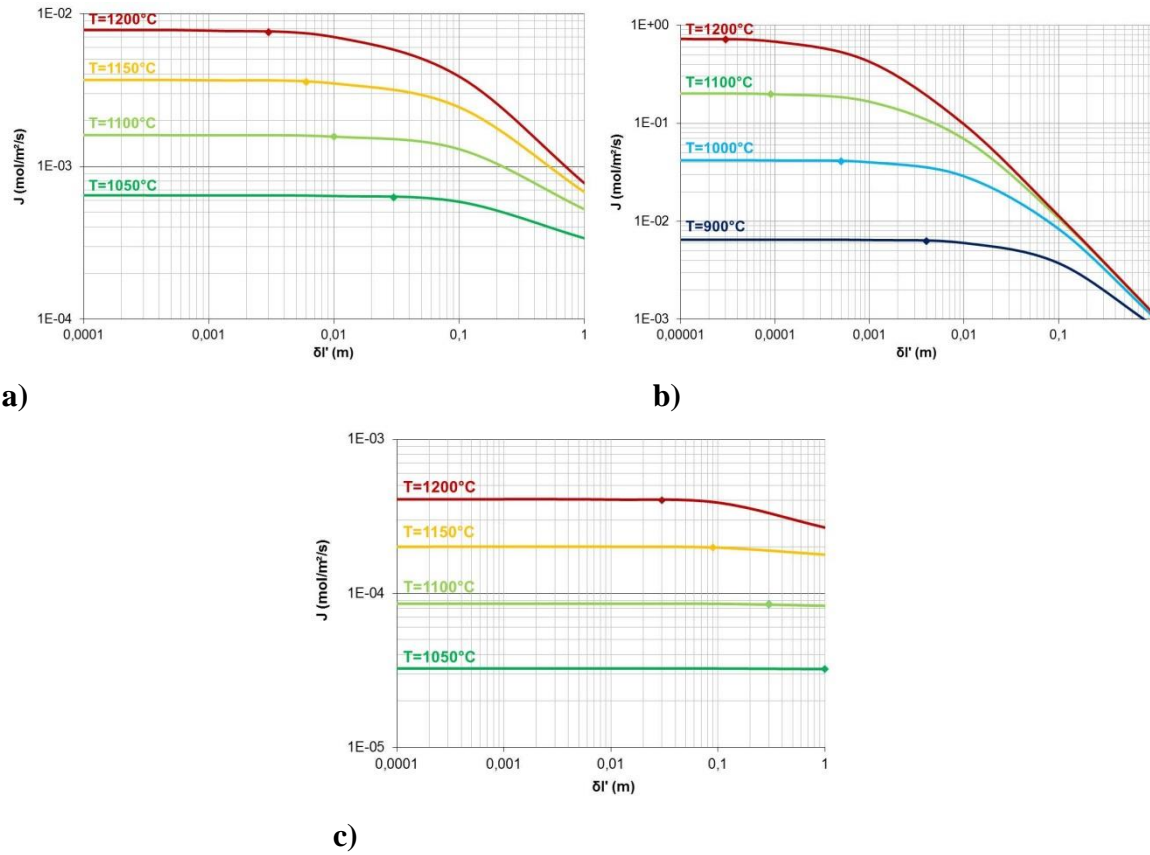


Figure III.10 : Variation de la densité de flux de solvant en fonction de l'épaisseur de la couche limite δ'_L à différentes températures du bain à l'équilibre pour les trois solvants étudiés : a) Sn-Si, b) In-Si, c) Cu-Si. Les marqueurs (losanges) correspondent à la valeur de la couche limite critique, notée δ'_Lc , pour laquelle le transport du solvant dans la phase liquide devient limitant.

Ces résultats démontrent que pour un solvant donné, plus la température est élevée, plus δ'_Lc est faible. D'une manière générale, plus le solvant est volatil, plus le risque de rencontrer un régime limité par le transport de masse dans la phase liquide est important. Ceci peut se vérifier en comparant l'Sn et l'In dont les solubilités en Si respectives sont comparables, mais dont les pressions de vapeur sont très différentes sur la gamme de températures étudiée. Par exemple, à 1100°C , où la densité de flux d'évaporation de l'In est 126 fois plus importante que celle de l'Sn, $\delta'_Lc(\text{In-Si}) = 80\mu\text{m}$ et $\delta'_Lc(\text{Sn-Si}) = 1\text{ cm}$.

Ensuite, la transition d'un régime limité par la phase gazeuse à celui limité par la phase liquide se fait pour une variation de concentration constante dans la couche limite, quelle que soit la température de la phase liquide. D'après nos calculs, $\Delta x = x_M^{LV} - x_M^B$ est comprise entre 2 et 3 at% pour l'Sn et l'In et 0,5 at% pour le Cu.

Enfin, suite aux valeurs δ'_Lc déterminées et la hauteur du bain choisie dans la configuration d'étude (6mm), il est déjà possible d'affirmer, dans le cas d'une application de l'EPLES du Si avec les solvants Cu et Sn, que la densité de flux d'évaporation ne sera pas limitée par la diffusion des solvants dans le bain liquide (au moins jusqu'à 1150°C dans la

gamme de température étudiée). En revanche pour l'In dont $\delta'_L c = 3$ mm dès 900°C, il sera nécessaire d'estimer l'épaisseur des couches limites dans le bain pour déterminer si le transport dans la phase liquide est bien l'étape limitant le transfert du solvant.

II.B.2.b Transport dans la phase liquide : surface de cristallisation

Les expressions de la densité de flux de solvant rejeté à l'interface de cristallisation et de la vitesse de croissance du Si sont développées dans ce paragraphe.

Dans la mesure où la vitesse de croissance est faible, l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique à l'interface de croissance est valide. Si la croissance a lieu à une température T , les conditions d'équilibre à l'interface nécessitent que les compositions du liquide et du solide à l'interface, C_M^{LS} et C_M^S respectivement, soient fixées par le diagramme de phase (Figure III.11). Ceci permet de définir le coefficient de partage k_0 , tel que :

$$k_0 = \frac{C_M^S}{C_M^{LS}} \quad (\text{III.62})$$

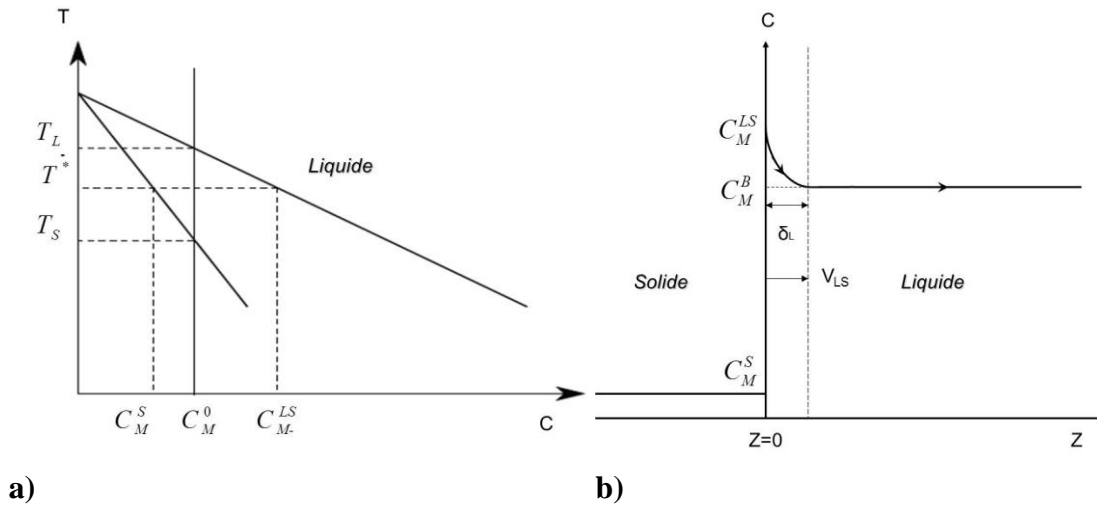


Figure III.11: Croissance de Si par épitaxie avec une interface solide-liquide en équilibre : a) diagramme d'équilibre des phases, b) profil de concentration au niveau de l'interface.

Sur le graphique a) de la figure III.11, les courbes de liquidus et de solidus sont approximées par des lignes droites. La concentration du solide C_M^0 formé à la température T_S est inférieure à la concentration du liquide à cette même température C_M^{LS} . Par conséquent, le solvant en excès est rejeté au front de solidification. Selon la vitesse de croissance de l'interface et la vitesse de diffusion du solvant dans le liquide, il y aura une couche limite δ_L où la concentration du solvant à l'interface sera plus élevée. En dehors de la couche limite de diffusion, le phénomène de convection entraîne l'homogénéisation du liquide. Le profil de concentration à l'interface est donné sur la figure III.11 b). La variation de concentration est supposée linéaire.

Transfert de matière à l'interface solide-liquide, densité de flux de solvant rejeté à l'interface de croissance.

Le flux de matière de solvant rejeté à l'interface, par diffusion, à travers une couche limite liquide, noté δ_L , est donné par la première loi de Fick :

$$J_M = D_M(l) \nabla C_M \approx \frac{D_M(l)}{\delta_L} (C_M^{LS} - C_M^B) \quad (mol.s^{-1}.m^2) \quad (III.63)$$

Où J_M est la densité de flux de diffusion du solvant ($mol.s^{-1}.m^{-2}$), C_M^{LS} est la concentration molaire du solvant dans le bain à l'interface solide-liquide ($mol.m^{-3}$), C_M^B est la concentration molaire du solvant dans le bain à l'infini ($mol.m^{-3}$), $D_M(l)$ est le coefficient de diffusion liquide du métal dans la phase liquide ($m^2.s^{-1}$), δ_L la couche limite dans la phase liquide (m).

Cinétique de croissance

La vitesse de croissance peut être définie tel que :

$$V_{L/S} = \frac{V_{Si\,épi}}{Adt} = \frac{n_{Si\,épi} M_{Si}}{Adt \rho_{Si}} \quad (m.s^{-1}) \quad (III.64)$$

Où $V_{Si\,épi}$ est le volume de Si épitaxié, A la surface du dépôt et dt l'intervalle de temps de croissance.

Dans les conditions normales de croissance en EPL, la cinétique de croissance est déterminée par la densité de flux de solvant rejeté à l'interface solide-liquide.

$$J_M = D_M(l) \left(\frac{-\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{n_{M\,rejeté}}{Adt} \quad (III.65)$$

L'incorporation du métal dans le Si épitaxié est supposée négligeable ($C_M^S \ll C_M^{LS}$, cf diagramme de phase Sn-Si, In-Si et Cu-Si [ALLPHASEDIAGRAMS14]) il est donc possible d'écrire:

$$n_{M\,rejeté} = n_{solution} - n_{Si\,épi} \quad (III.66)$$

$$\text{Avec } n_{M\,rejeté} = x_M n_{solution} \quad (III.67)$$

$$\text{Et } n_{Si\,épi} = (1 - x_M) n_{solution} \quad (III.68)$$

A partir des équations (III.67) et (III.68), l'expression (III.65) devient:

$$J_{M,z} = D_M(l) \left(\frac{-\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{x_M}{1 - x_M} \frac{n_{Si\,épi}}{Adt} \quad (III.69)$$

En combinant les équations (III.64) et (III.69), la vitesse de croissance s'exprime en fonction de la densité de flux de solvant rejeté à l'interface de croissance:

$$V_{L/S} = J_{M,z} \frac{M_{Si} (1 - x_M)}{\rho_{Si} x_M} \quad (m.s^{-1}) \quad (III.70)$$

A partir de la vitesse de croissance, la densité de flux de Si déposé s'obtient facilement suivant :

$$J_{Si}^{LS} = V_{L/S} \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}} \quad (mol.s^{-1}.m^{-2}) \quad (III.71)$$

II.B.2.c Conclusion

Les flux de matière dans la phase liquide ont été exprimés indépendamment au niveau des deux interfaces du système. D'une part, la densité de flux d'évaporation est déterminée en considérant le transport de matière dans la phase liquide vers la surface du bain ce qui permet d'en déduire la vitesse de retrait de l'interface liquide-gaz. D'autre part, en exprimant la densité de flux de solvant rejeté à l'interface solide-liquide, la vitesse de croissance est définie.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche limite sur la densité de flux d'évaporation a montré que le transport en phase liquide pouvait être l'étape limitant le transport du solvant. A partir de la définition d'une couche limite critique, il est démontré que plus le solvant est volatil (température élevée et/ou pression de vapeur du solvant élevée), plus la couche limite critique est faible. La probabilité d'une phase liquide limitant le flux d'évaporation augmente en fonction de la force des mouvements de convections dans le bain.

Cette analyse permet d'affirmer que le transport dans le bain ne limitera pas le flux d'évaporation pour les essais de croissance avec un bain Sn-Si ou Cu-Si avec la configuration expérimentale (sauf au-dessus de 1150°C pour le bain Sn-Si). En revanche, dans le cas d'essais de croissance avec un bain In-Si, il faudra estimer la valeur des couches limites. Mais, par rapport aux valeurs des couches limites critiques calculées au-delà de 1000°C ($\delta'_{LC} (In-Si) = 0,5 \text{ mm}$), il est fort probable que la phase liquide limite le transport de l'In.

II.C Régime permanent global

Après avoir analysé individuellement le transfert du solvant dans la phase gazeuse puis dans la phase liquide, le transport de masse global du système est étudié. Selon l'approximation de l'état quasi stationnaire, le flux de matière à l'interface solide-liquide, le flux de matière à l'interface liquide-gaz et le flux de matière dans le gaz en régime moléculaire sont égaux (Figure III.12, et revoir partie I.A pour la définition du système). L'étude se limite à l'application expérimentale : **L = 6 mm et H = 3,6 cm**.

Tout d'abord, la variation de la densité de flux de solvant, la vitesse de retrait de la surface libre et la vitesse de croissance sont déterminées en fonction de la température et de la

nature du solvant. Les conditions de stabilité de la croissance sont également vérifiées à partir du critère de surfusion.

Enfin, la dernière partie discute de la nécessité de développer un régime transitoire à partir de l'estimation du temps de formation des couches diffusionnelles et de l'étude de l'influence de la variation de volume sur le transport dans la phase liquide.

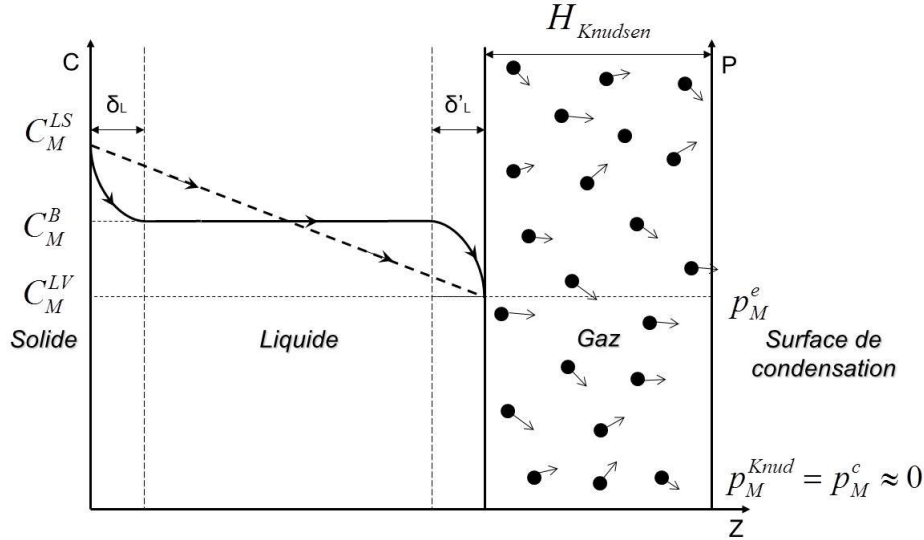


Figure III.12 : Schéma du modèle décrivant les étapes de transport du solvant dans la phase liquide et dans la phase gazeuse en régime moléculaire libre durant le procédé d'EPLES. Un schéma du profil de concentration en solvant dans la phase liquide est représenté pour le régime de transport diffusif pur (trait en pointillé) et le régime convecto-diffusif (trait plein).

II.C.1 Régime global

II.C.1.a Flux d'évaporation, transfert de matière global dans la phase liquide et gazeuse

Selon l'approximation de l'état quasi stationnaire, le flux de solvant est conservé tout au long du procédé, de l'interface solide-liquide à la surface de condensation. Les équations suivantes (III.13), (III.57) et (III.63) sont donc égales:

$$J_M = \frac{D_M(l)}{\delta_L} (C_M^{LS} - C_M^B) = \frac{D_M(l)}{\delta'_L} (C_M^B - C_M^{LV}) = \frac{\alpha p_M^e}{\sqrt{2\pi R T M_M}} \quad (mol.s^{-1}.m^{-2}) \quad (III.72)$$

A partir des deux premiers termes de l'équation (III.72), on peut exprimer C_M^B :

$$C_M^B = \frac{C_M^{LS} \delta'_L + C_M^{LV} \delta_L}{\delta'_L + \delta_L} \quad (III.73)$$

En remplaçant cette expression dans (III.72), on obtient :

$$J_M = \frac{D_M(l)}{\delta_L + \delta'_L} (C_M^{LS} - C_M^{LV}) = \frac{\alpha p_M^e}{\sqrt{2\pi R T M_M}} \quad (mol.s^{-1}.m^{-2}) \quad (III.74)$$

L'expression (III.74) peut se réarranger comme suit:

$$x_M^{LV} = (C_M^{LS} - \frac{1}{Vm_M + (\frac{1}{x_M^{LV}} - 1)Vm_{Si}}) \cdot (\frac{\alpha \gamma_M^{LV} p_M^{sat}}{\sqrt{2\pi RT M_M}} \cdot \frac{\delta_L + \delta_L'}{D_M(l)})^{-1} \quad (III.75)$$

La résolution de l'équation (III.75) permet d'exprimer x_M^{LV} et donc de déterminer la densité de flux global du solvant à partir de l'équation (III.74).

Pour étudier l'influence du régime diffusif pur dans la phase liquide sur le flux de matière et la vitesse des interfaces du système, il suffira de résoudre l'équation (III.75) en remplaçant $\delta_L + \delta_L'$ par la hauteur du liquide, noté L. Par la suite, les couches limites à l'interface solide-liquide et à l'interface liquide-gaz sont considérées comme égales.

II.C.1.b Influence de la température, de la nature du solvant sur J_M , $V_{L/V}$, $V_{L/S}$ et la saturation

Dans ce paragraphe, la densité de flux global du solvant est déterminée, à partir de la résolution de l'équation (III.75) en fonction de la température pour les trois solvants. La vitesse de retrait de la surface libre et la vitesse de cristallisation sont alors déterminées d'après les expressions (III.61) et (III.70).

Afin de pouvoir étudier l'influence du transport dans la phase liquide, les calculs sont réalisés en considérant un régime diffusif pur et convecto-diffusif avec une différence de température radiale de 10°C dans la phase liquide (Tableau III.8).

Le rapport de la densité de flux de Si évaporé (expression III.13) sur la densité de flux de Si déposé (expression III.71) a également été déterminé en fonction de la température et des solvants étudiés. Les résultats sont exposés dans le tableau III.9 et justifient l'hypothèse considérant que le Si ne s'évapore pas, puisque la densité de flux évaporé est négligeable devant la densité de flux de Si déposé à l'interface de croissance, et cela, pour l'ensemble des solvants étudiés sur toute la gamme de températures.

Dans le tableau III.9, les valeurs de la densité de flux globale du solvant et de la densité du solvant dans la phase gazeuse en régime moléculaire (équation III.13) sont comparées, afin de savoir à partir de quelle température, le transport du solvant est limité par la phase liquide, condition correspondant à $J_{M, global} \leq 0.99 J_{M, gazeuse}$. D'après ces résultats, dans le cas d'un bain Cu-Si, le transport du solvant est limité par l'évaporation du Cu dans la phase gazeuse sur toute la gamme de température. En revanche, la phase liquide limite progressivement le transport du solvant au-delà de 1150°C dans le cas d'un bain Sn-Si, et dès 950°C dans le cas d'un bain In-Si.

	T°C	J_M global (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	J_M phase gazeuse (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	$V_{L/S}$ (µm/h)	$\frac{J_{Si}^{LS} \text{ déposé}}{J_{Si}^{LV} \text{ évap}}$	$\frac{x_{Si}^{LV}}{x_{Si}^{LS}} - 1$	$G_{L \text{ lim}}$ (°C/cm)
Sn-Si	1050	6,98 10 ⁻⁴	6,98 10 ⁻⁴	1	1,5 10 ²	2,0 10 ⁻²	0,5
	1100	1,72 10 ⁻³	1,72 10 ⁻³	5	1,3 10 ²	3,2 10 ⁻²	0,9
	1150	3,92 10 ⁻³	3,92 10 ⁻³	16	1,1 10 ²	4,8 10 ⁻²	3
	1200	8,24 10 ⁻³	8,07 10 ⁻³	53	1,1 10 ²	6,5 10 ⁻²	7
In-Si	950	1,74 10 ⁻²	1,77 10 ⁻²	12	1,6 10 ⁴	1,1	9
	1000	4,14 10 ⁻²	4,31 10 ⁻²	42	8,5 10 ³	1,6	20
	1050	8,97 10 ⁻²	9,74 10 ⁻²	137	4,7 10 ³	2,3	46
	1100	1,75 10 ⁻¹	2,06 10 ⁻¹	397	1,5 10 ³	2,9	81
Cu-Si	1050	3,55 10 ⁻⁵	3,55 10 ⁻⁶	1	9,4 10 ³	1,3 10 ⁻⁵	0,4
	1100	9,24 10 ⁻⁵	9,24 10 ⁻⁶	4	7,3 10 ³	3,8 10 ⁻⁵	0,8
	1150	2,16 10 ⁻⁴	2,16 10 ⁻⁵	14	6,7 10 ³	1,1 10 ⁻⁴	4
	1200	4,37 10 ⁻⁴	4,37 10 ⁻⁵	41	6,2 10 ³	2,9 10 ⁻⁴	6

Tableau III.9 : Valeurs de J_M globale et J_M dans la phase gazeuse considérée uniquement, de $V_{L/S}$, du rapport $J_{Si}^{LS} \text{ déposé} / J_{Si}^{LV} \text{ évap}$, de la sursaturation relative $x_{Si}^{LV} / x_{Si}^{LS} - 1$ et du gradient limite $G_{L \text{ lim}}$ défini par le critère de surfusion en fonction de différentes températures à l'interface solide-liquide dans le cas d'un régime convecto-diffusif pour un bain Sn-Si, In-Si et Cu-Si.

La vitesse de cristallisation et la vitesse de retrait de la surface libre sont tracées sur la figure III.13 en fonction de la température pour chacun des solvants et des deux régimes de transport dans la phase liquide étudiés : convecto-diffusif et diffusif pur.

Concernant les bains Sn-Si et Cu-Si, les vitesses de croissance que l'on peut atteindre, pour une surface libre équivalente à la surface de croissance, varient entre 1 et 53 µm/h pour un bain Sn-Si, et 1 et 41 µm/h pour un bain Cu-Si. Les courbes de vitesses de croissance sont presque identiques en régime diffusif et régime convecto-diffusif. Le transport dans la phase liquide a très peu d'influence sur la cinétique de croissance.

Bien que les vitesses de cristallisation de ces deux solvants soient proches sur la même gamme de température, le Cu et l'Sn se différencient toutefois par la vitesse de retrait de l'interface liquide-gaz. Celle-ci est 2 fois plus faible que la vitesse de croissance pour un bain Cu-Si alors qu'elle est, au contraire, 10 à 30 fois plus importante dans le cas d'un bain Sn-Si. La variation de volume d'un bain Cu-Si sera donc négligeable. D'autre part, la sursaturation relative induite par l'évaporation du solvant au niveau de la surface libre est définie par $x_{Si}^{LV} / x_{Si}^{LS} - 1$ (Tableau III.9). Celle-ci est très faible dans le cas des bains Sn-Si (< 7% à 1200°C) et Cu-Si (< 0,02% à 1200°C).

En revanche, l'utilisation d'un bain In-Si s'avère très intéressante car il est possible d'atteindre une très forte sursaturation du solvant. Théoriquement la sursaturation relative est comprise entre 100 et 300% entre 950 et 1100°C, respectivement. Ensuite, il est possible d'atteindre une vitesse de croissance théorique de 45 $\mu\text{m/h}$, dès 1000°C, d'environ 400 $\mu\text{m/h}$ à 1100°C et 2,5 mm/h à 1200°C en régime convecto-diffusif. Cependant, la vitesse de retrait de la surface libre est 30 à 100 fois plus importante que la vitesse de croissance. Il faudra donc prendre en compte les effets de la variation de volume de la zone liquide. Par ailleurs, le régime de transport dans la phase liquide influence fortement la cinétique de croissance. En effet, la vitesse de croissance en régime convecto-diffusif est 1,5 à 3 fois plus importante que pour un régime diffusif pur entre 1000 et 1150°C (Figure III.13 b)).

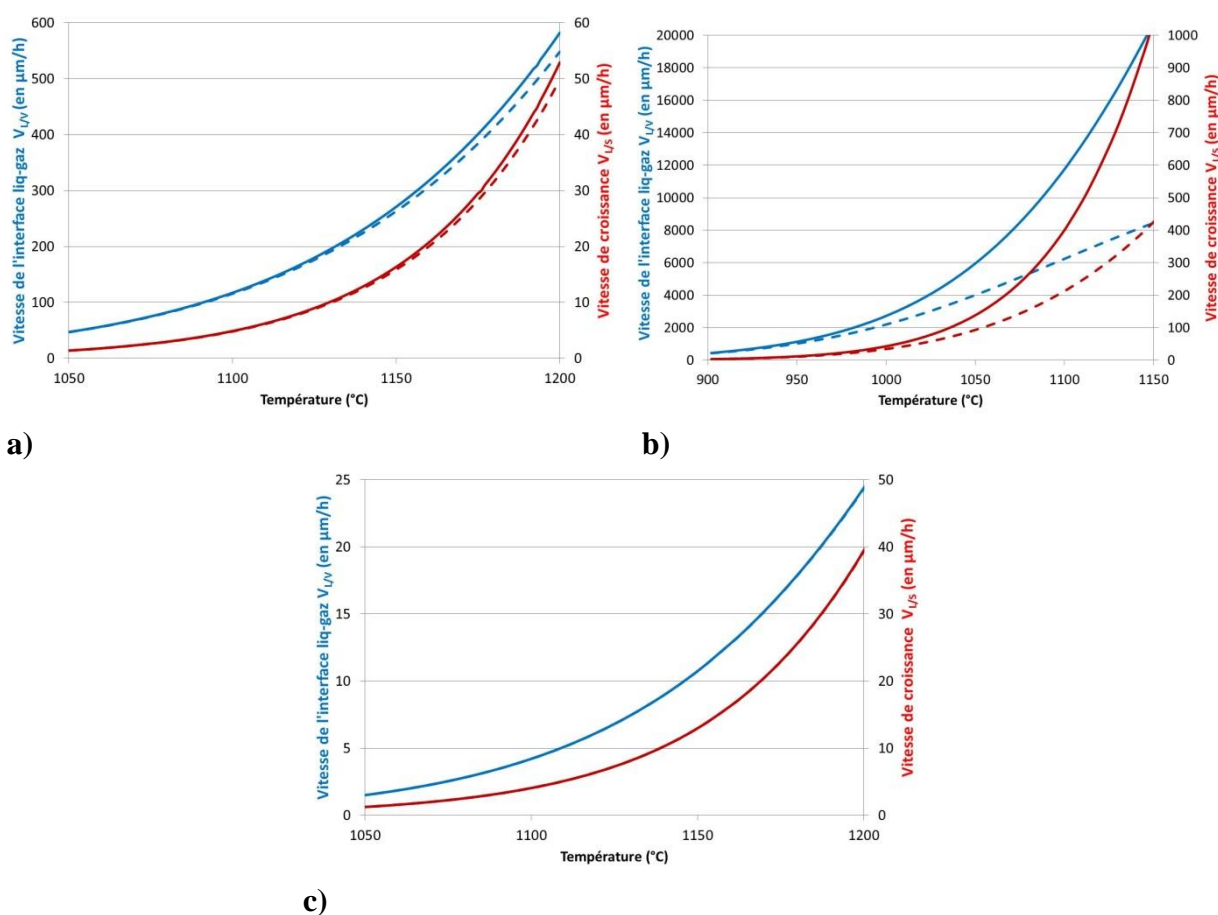


Figure III.13: Variation de la vitesse de retrait de la surface libre V_{LV} (en bleu) et de la vitesse de croissance V_{LS} (en rouge) en fonction de la température du bain en régime convecto-diffusif (trait plein) et en régime diffusif pur (trait pointillé) pour les trois solvants étudiés : a) Sn-Si, b) In-Si, c) Cu-Si.

Enfin, le critère de surfusion constitutionnelle est calculé (Tableau III.9). Il permet de définir le gradient de température minimale dans le liquide pour assurer une stabilité morphologique du front de croissance et éviter le risque de germination dans la phase liquide. Par définition, un élément du liquide est en surfusion constitutionnelle lorsque sa température

est inférieure à la température du liquidus pour la concentration locale considérée. La phase liquide est alors en état métastable. Le critère de surfusion constitutionnelle est défini tel que :

$$G_T > m_l \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{III.76})$$

$$G_T > -m_l \frac{V_{LS}}{D_L} (1-k) C_{LS}^L \quad (\text{III.77})$$

Où m_l , V_{LS} , D_L , k et C_{LS}^L sont respectivement la pente du liquidus, la vitesse de croissance, le coefficient de diffusion, le coefficient de partage et la concentration du solvant dans le bain à l'interface.

Pour les bains Sn-Si et Cu-Si, le gradient de température minimale qui doit être imposé entre 1050 et 1200°C est de 7°C.cm⁻¹ ce qui correspond à une différence de température de 4°C entre la surface libre et l'interface de croissance dans la configuration expérimentale. En revanche pour le bain In-Si, il faut un gradient dans le liquide 3 fois plus important qu'avec les deux autres solvants. Avec le dispositif expérimental à disposition, il est difficile d'ajuster un gradient de température positif supérieur à 20°C.cm⁻¹ et donc d'assurer une stabilité de la croissance avec un bain In-Si au-dessus de 1000°C. D'autre part, le fait d'ajuster une différence de température verticale peut augmenter la différence de température radiale et donc amplifier les mouvements de convections qui peuvent induire une inhomogénéité de la croissance.

II.C.1.c Conclusion

La densité de flux du solvant globale est exprimée en considérant un régime moléculaire libre dans la phase gazeuse. La vitesse de l'interface solide-liquide et de l'interface liquide-gaz sont déterminées en fonction de la température en régime permanent. La modélisation analytique permet donc de conclure sur la sensibilité de la cinétique de croissance à la température pour plusieurs solvants et de déterminer l'étape limitant le transport du solvant en fonction de la température.

Le bain Sn-Si permet d'atteindre des vitesses de croissance comprises entre 1 et 50 µm/h entre 1050°C et 1200°C avec une sursaturation relative du bain inférieure à 10%. Ainsi, des vitesses de croissance comparables à celles obtenues en EPL avec ce même solvant sont atteintes (voir chapitre I, Figure I.23 et I.24) mais pour des températures plus élevées. Jusqu'à 1150°C, le transport de l'Sn est limité par la cinétique d'évaporation à la surface libre du bain, avant d'être limité par le transport de masse dans la phase liquide. Comme déjà dit dans la partie I du chapitre II, le principal inconvénient de ce solvant est la faible solubilité du Si, qui se traduit par une faible cinétique de croissance mais surtout par une vitesse de retrait de la surface libre très élevée et donc une variation de volume de la phase liquide importante.

Le bain Cu-Si permet d'atteindre des vitesses de croissance comprises entre 1 et 40 µm/h sur la même gamme de températures que le bain Sn-Si. Le transport du Cu est limité par l'évaporation du solvant au niveau de la surface libre du bain sur toute la gamme de

températures. Si le coefficient d'activité du bain était égal à 1, on aurait pu atteindre des vitesses 3 fois plus élevées. L'activité du bain pour les alliages concentrés joue un rôle très important sur la cinétique d'évaporation et de croissance. Ainsi, la solubilité très élevée du Si dans le Cu ne compense pas la faible pression de vapeur du solvant et la sursaturation relative est très faible ($\ll 1\%$) avec ce bain. En revanche, ce solvant reste très intéressant dans la mesure où la vitesse de retrait de la surface libre est plus faible que la vitesse de croissance et que la variation de volume négligeable.

Enfin, le bain In-Si permet d'atteindre des vitesses très élevées comprises entre 11 et 400 $\mu\text{m/h}$ en régime diffusif pur entre 950 et 1100°C, et entre 12 et 1000 $\mu\text{m/h}$ en régime convecto-diffusif et avec une sursaturation relative très élevée comprise entre 100 et 300%. A partir de 950°C, le transfert de l'In est limité par le transport de masse dans la phase liquide. Mais rappelons que le modèle ne prend pas en compte la cinétique de surface. Ainsi entre 950 et 1200°C, la diffusion des atomes en surface du substrat Si peut limiter le transport de matière. Quoiqu'il en soit le modèle analytique montre qu'il est possible d'atteindre une forte sursaturation avec ce solvant. En revanche, comme pour le solvant Sn, la solubilité du Si est très faible. La vitesse de retrait de la surface libre est très importante ce qui se traduit par une très forte variation de volume qui peut avoir une influence néfaste sur les mouvements de convections dans le bain. Avec ce solvant, la problématique de la récupération du solvant devient très importante, d'autant plus que l'In est un élément rare dont le prix a grimpé en flèche ces dernières années.

Dans la partie suivante, les conditions pour lesquelles il est possible de négliger le régime transitoire initial sont étudiées, afin de ne considérer que le modèle cinétique en régime permanent.

II.C.2 Régime transitoire initial

II.C.2.a Estimation du temps de formation des couches limites diffusionnelles

Le temps d'établissement des couches limites diffusionnelles, noté τ , est déterminé dans ce paragraphe. Il correspond au temps nécessaire pour obtenir un profil de concentration stationnaire dans la phase liquide, ce qui permet de juger de l'importance du régime transitoire initial dans la modélisation de la cinétique d'évaporation et de croissance.

Le système est supposé symétrique. Les couches limites dans la phase liquide à l'interface de croissance et à l'interface d'évaporation sont donc égales.

L'expression du temps de formation d'une couche limite dans un fluide est donnée par :

$$\tau = \frac{\int_0^{\delta} C_M dz}{J_M} \quad (\text{III.79})$$

Avec J_M la densité de flux du solvant ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), et C_M la concentration molaire du solvant (mol.m^{-3}),

On considère, que la variation de concentration est linéaire dans les couches limites diffusionnelles. L'équation (III.79) peut alors s'écrire :

$$\tau = \frac{\Delta C \delta_L}{2J_M} \quad (\text{III.80})$$

Le temps d'établissement des couches limites est calculé dans le cas d'un régime convecto-diffusif (tableau III.10) et dans le cas d'un régime purement diffusif (tableau III.11) dans la phase liquide (L=6mm) pour chacun des solvants et pour différentes conditions de température à l'interface solide-liquide. τ est comparé au temps nécessaire pour la réalisation d'une couche épitaxiée de 30 μm en régime permanent, en considérant un régime d'écoulement libre dans la phase gazeuse.

	T°C	δ_L (mm)	τ (s)	t ($e_{\text{couche}}=30\mu\text{m}$) (min)	rapport t/ τ (%)
Sn-Si	1050	0,4	11	1303	0,01
	1200	0,4	10	34	0,5
In-Si	950	0,4	9	153	0,1
	1100	0,4	8	5	3
Cu-Si	1050	0,6	7	1384	0,01
	1200	0,6	15	44	0,6

Tableau III.10: Valeurs de δ_L , τ et du temps d'évaporation théorique pour réaliser une couche de 30 μm , calculées pour différents solvants et différentes températures à l'interface solide-liquide en considérant un régime convecto-diffusif dans le bain.

	T°C	δ_L (mm)	τ (min)	t ($e_{\text{couche}}=30\mu\text{m}$) (min)	rapport t/ τ (%)
Sn-Si	1050	3	10	1303	0,8
	1200	3	9	34	26
In-Si	950	3	8,7	153	5,7
	1100	3	7,9	5	174
Cu-Si	1050	3	3	1383	0,2
	1200	3	6	44	15

Tableau III.11: Valeurs de δ_L , τ et du temps d'évaporation théorique pour réaliser une couche de 30 μm , calculées pour différents solvants et différentes températures à l'interface solide-liquide en considérant un régime diffusif pur dans le bain.

Dans le cas d'un régime convecto-diffusif dans la phase liquide, le temps d'établissement des couches limites est très faible pour chacun des solvants quelle que soit la température du bain : valeur moyenne de 10 s. En prenant la condition, dans le tableau III.10, qui mène à une épaisseur de 30 μm le plus rapidement possible, c'est-à-dire à 1100°C dans un

bain In-Si, τ représente seulement 3% du temps du procédé. Il est donc possible de considérer que les couches diffusionnelles sont établies dès le début du procédé.

Dans le cas d'un régime diffusif pur dans la phase liquide, le temps d'établissement des couches limites est beaucoup plus élevé. Pour les bains Cu-Si, In-Si et Cu-Si, τ est de l'ordre de 5, 8 et 10 min respectivement. Le temps de formation des couches n'est pas négligeable au-delà de 1150°C pour les bains Sn-Si et Cu-Si et 1000°C pour le bain In-Si.

II.C.2.b Influence de la variation de volume

Dans un premier temps, la variation de volume induite par la croissance du Si mais surtout par l'évaporation du solvant est évaluée. Pour cela, la variation de la hauteur du bain est étudiée en fonction de l'épaisseur de la couche de Si épitaxiée et de la température du procédé pour chaque solvant (Figure III.14). Puis l'influence de la variation de la hauteur du bain sur le transport du solvant dans la phase liquide est déterminée.

La hauteur du bain varie en fonction de la quantité de solvant évaporé et de la quantité de Si déposé. Les vitesses d'évaporation et de croissance sont supposées constantes au cours du temps et la variation de volume est linéaire au cours du temps. Sur la figure III.14, la variation de la hauteur de la phase liquide est tracée pour chaque solvant en se limitant à l'élaboration de couches épitaxiées d'épaisseurs 100 μm ou à l'évaporation complète de la phase liquide (cas du bain In-Si).

Cependant la hauteur minimale du bain est définie suivant la longueur capillaire, notée l_c , qui correspond à la hauteur du liquide où les forces capillaires et gravitationnelles sont de même ordre de grandeur :

$$l_c = \sqrt{\frac{\sigma_{LV}}{\rho g}} \quad (\text{III.81})$$

où σ_{LV} est la tension de surface du liquide (en J.m^{-2}) et ρ sa densité (en g.cm^{-3}). Si la hauteur du liquide est supérieure à sa longueur capillaire, celui s'étalera sous son propre poids (notion de film liquide). Pour l'Sn et l'In, la longueur capillaire est de l'ordre de 3mm (Sn (1050°C) : $\sigma_{LV} \approx 0,48 \text{ J.m}^{-2}$ et $\rho \approx 6,44 \text{ g.cm}^{-3}$; In (950°C) : $\sigma_{LV} \approx 0,65 \text{ J.m}^{-2}$ et $\rho \approx 6,42 \text{ g.cm}^{-3}$).

L'étude est donc limitée par une variation maximale de 50% de la zone liquide. Ainsi, dans le cas d'un bain Sn-Si, il ne sera pas possible de faire croître une couche de Si supérieure à 85 μm à 1050°C. Et pour un bain In-Si, l'épaisseur de la couche sera limitée à 30, 45 et 70 μm pour les températures de bain respectives de 950, 1000 et 1050°C.

D'après la figure III.14, plus la solubilité du Si est élevée dans le solvant, plus la variation de la hauteur du bain sera faible. Il est d'ailleurs possible de considérer qu'elle est négligeable dans le cas d'un bain Cu-Si puisque pour la croissance d'une couche Si de 100 μm , la hauteur du bain diminue de 0,2 mm, ce qui représente 1/3 de la couche limite estimée avec une différence de température radiale de 10°C (Tableau III.8). En revanche, pour les bains Sn-Si et In-Si, où la solubilité du Si dans le bain liquide est très faible, la variation de hauteur du liquide est bien supérieure.

Pour savoir si la variation de volume a une influence sur le transport de matière dans la phase liquide pour ces deux solvants, l'influence de la hauteur de la zone liquide sur les dimensions des couches limites diffusionnelles est évaluée.

Pour cela, la hauteur du bain est fixée à 3mm, condition limite qui correspond à la longueur capillaire. Or dans ce cas de figure, il n'y a pas de variation de l'épaisseur de la couche limite par rapport aux valeurs initiales évaluées pour une hauteur de liquide de 6 mm (Tableau III.8). Ainsi, la variation de hauteur n'a pas d'influence significative sur l'épaisseur des couches limites dans le bain pour modifier la densité de flux dans le bain. La supposition suivante est donc raisonnable : le profil de concentration dans le bain liquide est stationnaire sur la durée du procédé.

Cependant la variation de volume peut avoir une incidence sur la morphologie de la croissance. En effet, si la température de la surface libre évolue avec la hauteur du bain et le profil de température dans le bain, alors le gradient de température dans le liquide diminue au cours du procédé. Il est alors possible de se retrouver dans une condition où le gradient de température devient insuffisant pour assurer une croissance stable. Le gradient de température doit donc être choisi en fonction de la hauteur final du bain attendue.

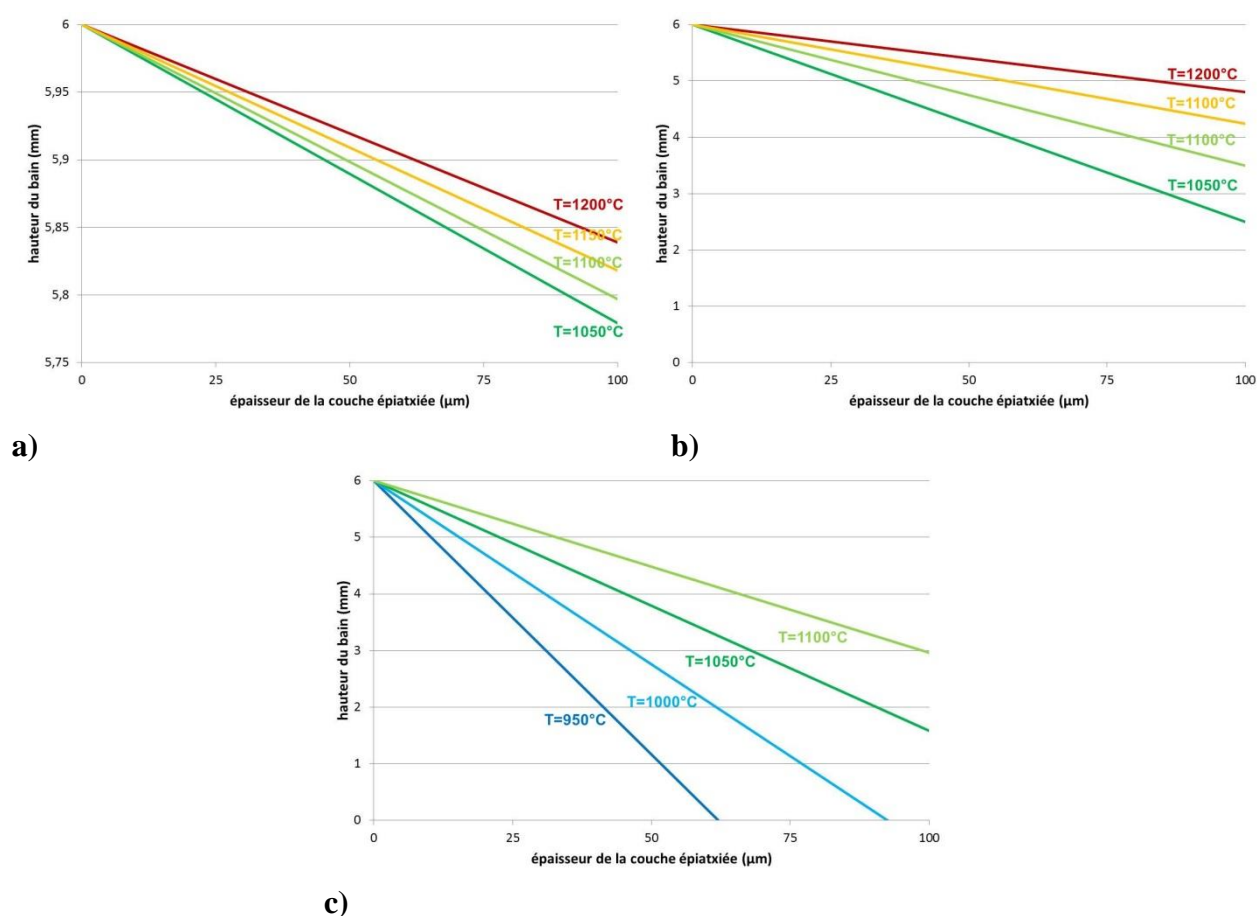


Figure III.14 : Variation de la hauteur du bain liquide en fonction de l'épaisseur épitaxiée et de la température en régime convecto-diffusif pour les trois solvants étudiés : a) Cu-Si, b) Sn-Si, c) In-Si.

II.C.2.c Conclusion

L'estimation du temps de formation des couches diffusionnelles et de leur évolution en fonction de la variation de la hauteur du liquide démontrent qu'il est raisonnable de négliger le régime transitoire initial dans la modélisation du procédé. Il est également raisonnable de considérer les couches limites diffusionnelles établies initialement et constantes au cours du temps. Ainsi le modèle en régime transitoire n'est pas développé. Cependant la diminution de la hauteur du bain limite l'épaisseur déposée maximale, surtout dans le cas de l'In.

III Conclusion

Dans ce chapitre, des modèles analytiques permettant de prévoir la cinétique d'évaporation du solvant et la vitesse de cristallisation sont développés. Pour cela, le processus est décomposé en étapes et le transport de matière aux différentes interfaces (solide-liquide et liquide-gaz), dans la phase liquide et dans la phase gazeuse est étudié en exprimant la densité de flux molaire du solvant.

L'étude du transport dans la phase gazeuse démontre que le régime d'écoulement moléculaire libre est le régime pour lequel les pertes de matière en solvant sont les plus importantes. Dans la pratique, cela correspond à une fusion du bain liquide sous vide secondaire. Toutefois il est possible d'ajuster la distance entre la surface de condensation et la surface libre pour accentuer l'effet de raréfaction. Il faut également maintenir un gradient de température négatif entre les deux surfaces, pour éviter la réflexion ou la réémission de particules au niveau de la surface de condensation, qui peuvent limiter le flux d'évaporation.

La géométrie du dispositif expérimental pour l'évaporation est aussi un paramètre important, elle peut réduire significativement le flux d'évaporation du solvant. La conductance de la cavité et de l'orifice d'effusion doit être évaluée pour être prise en compte si nécessaire. On comprend, ici, qu'il faut faire un compromis et trouver un dispositif d'évaporation avec une conductance élevée qui n'altère pas l'homogénéité de température dans le bain.

Même si la température est un paramètre suffisant pour réguler la densité de flux d'évaporation, l'étude du régime diffusif pur dans la phase gazeuse montre que la densité d'évaporation du solvant peut être sensiblement contrôlée en ajustant la pression du gaz dans l'enceinte. Travailler sous pression devient intéressant lorsqu'il est nécessaire de travailler à hautes températures avec un solvant très volatil. Il importe de conserver un régime où le transport dans le liquide est limité par le transport de masse et non par la cinétique de surface du substrat.

L'étude du transport dans la phase liquide démontre que la maîtrise de la convection dans la phase liquide est primordiale pour contrôler le transport du solvant. Dans le procédé, seuls les effets de la convection naturelle thermique ont été pris en compte. Le principal effet de la convection est d'accélérer le transfert du solvant avec la formation de couches limites

aux interfaces du système, dans lesquelles le transport de matière est diffusif. L'épaisseur de ces couches limites influence la cinétique du transport dans la phase liquide et elles peuvent limiter le flux d'évaporation lorsqu'elles sont trop importantes.

D'autre part, la présence d'un gradient de température vertical positif dans le bain influence la stabilité morphologique du front de croissance suivant le critère de surfusion. On comprend donc que l'une des difficultés du procédé EPLES est d'ajuster un gradient positif dans la phase liquide et un gradient négatif dans la phase gazeuse.

A partir de l'expression de la densité de flux du solvant globale suivant l'approximation d'un état quasi-stationnaire, la vitesse de retrait de la surface libre et la vitesse de croissance sont évaluées en fonction de la température pour plusieurs solvants en considérant un régime moléculaire dans la phase gazeuse et un régime de transport convecto-diffusif dans la phase liquide.

Ainsi, les bains Sn-Si et Cu-Si permettent d'atteindre des vitesses de croissance comprises entre 1 et 50 $\mu\text{m/h}$ entre 1050 et 1200°C. Ces vitesses de croissance sont comparables à celles atteintes en EPL. En revanche, le bain In-Si permet d'accéder à des vitesses beaucoup plus élevées dans une gamme de températures plus faible, entre 12 et 1000 $\mu\text{m/h}$ entre 950 et 1100°C. Cependant, ces vitesses restent théoriques car le modèle ne prend pas en compte la cinétique de surface qui peut limiter le transport dans la phase liquide. Quoiqu'il en soit, le modèle montre qu'il est possible d'atteindre une forte sursaturation avec ce solvant (sursaturation relative supérieure à 100%).

D'autre part, le transport dans la phase liquide devient limitant à partir de 1150°C pour un bain Sn-Si et 950°C pour un bain In-Si.

Enfin la variation de volume et la vitesse de retrait de la surface sont principalement liées à la solubilité du Si dans le solvant. En effet, plus la solubilité est élevée dans le solvant, plus la quantité de solvant à évaporer nécessaire à la formation d'une couche épitaxiée est faible. Ainsi, la variation de volume est négligeable dans le cas d'un bain Cu-Si. En revanche, celle-ci est importante pour les bains Sn-Si et In-Si. Toutefois, il a été démontré que la variation de volume n'a pas d'influence significative sur le transport de matière dans la phase liquide, mais seulement sur la quantité maximale de Si déposé.

Chapitre IV : Croissance de couches minces de Silicium par EPLES

La configuration d'étude, décrite dans la partie IV du chapitre II, se caractérise par une dissociation complète des phases de saturation, de croissance et de refroidissement du procédé EPLES. Bien que ce montage soit le plus adapté pour la réalisation de couches minces pour applications PV, il pose des problèmes technologiques très importants pendant la phase de croissance. Dans la première partie de ce chapitre, les résultats expérimentaux de croissance épitaxiale avec ce montage sont présentés. L'analyse des résultats a pour objectif de comprendre l'ensemble des besoins technologiques associés à la mise en œuvre du procédé. Des solutions techniques sont proposées pour optimiser les conditions de saturation et de croissance, ce qui mène au développement d'un second dispositif expérimental.

La deuxième partie de ce chapitre, présente donc les résultats de l'élaboration de couches minces avec ce second dispositif et le choix des paramètres expérimentaux en s'appuyant sur les conclusions du modèle analytique. L'influence de la température, de la pression et de la géométrie du dispositif sur le flux d'évaporation sont d'abord discutés. Puis le modèle cinétique de croissance est vérifié et l'influence de la température, du solvant, et de l'orientation cristalline du substrat sur la morphologie des couches épitaxiées est étudiée sur substrat monocristallin. Les propriétés électriques des couches de Si obtenues sont brièvement présentées et comparées aux propriétés des couches obtenues en EPL.

Enfin, l'application de ce type de procédé concerne avant tout des substrats Si frittés ou substrat multicristallin bas coût définis dans le chapitre I. Une question importante est donc de déterminer l'influence des propriétés cristallographiques telles que l'orientation cristalline, la présence de défauts plans ou linéaires du substrat sur la croissance de la couche épitaxiée. Pour répondre à ces questions, les résultats de croissance sur substrat multicristallin sont présentés à la fin de ce chapitre.

I Mise en œuvre et conditions de croissance du procédé EPLES

Dans cette partie, la mise en œuvre et les conditions du procédé EPLES sont présentés à partir d'un bain Sn-Si uniquement. Les expériences de croissances sont réalisées avec le dispositif expérimental présenté dans la partie IV du chapitre II, où la description du procédé, de la procédure expérimentale et de la calibration des différents profils de températures utilisés dans le cadre de cette étude sont également reportés. Tout écart sera clairement énoncé.

A priori très intéressant, ce dispositif expérimental possède pourtant des inconvénients et pose des difficultés technologiques comme la dissolution incontrôlée du substrat de croissance ou l'absence de couches de Si déposées par l'évaporation de Sn. A partir de l'analyse des résultats, l'influence, sur les conditions de croissances du Si, des mouvements de convection, des gradients de température dans le bain et de la réactivité du bain avec le creuset est discutée. Des solutions sont alors proposées pour améliorer et optimiser la mise en œuvre du procédé et les conditions de croissance. Ces solutions sont appliquées, testées et validées.

I.A Conditions de saturation du bain

I.A.1 Influence du temps de saturation

La saturation est une étape primordiale: la température du bain doit être maintenue jusqu'à ce que le bain métallique soit saturé en Si pour éviter une dissolution du substrat de croissance non contrôlée, pendant la phase de croissance (voir chapitre IV, partie IV.B.2.). Pour s'assurer que le temps de saturation est suffisant, le temps de relaxation τ_D suivant est défini :

$$\tau_D \approx \frac{\Delta L^2}{D_M} \quad (\text{IV.1})$$

Avec ΔL la hauteur du bain liquide et D_M le coefficient de diffusion du métal dans la phase liquide ($1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [MA62] et $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [KIMURA94]).

Ainsi, pour une hauteur de bain de 6 mm, il faut entre 1 h et 3 h 20 de saturation, suivant le coefficient de diffusion considéré, pour saturer le bain en régime diffusif pur.

Pour étudier expérimentalement la saturation, un bain d'Sn pur est saturé à partir d'un substrat de Si en excès, avec une masse de Si supérieure à la quantité soluble à l'équilibre dans le bain (suivant le diagramme des phases à une température donnée). La température de 1040°C choisie constitue la borne inférieure de la gamme de températures étudiée. En effet, à cette température, le modèle théorique, développé dans le chapitre précédent, prédit une vitesse de croissance d'1 $\mu\text{m/h}$ (Figure III.13, chapitre III).

Afin d'optimiser le temps de saturation, plusieurs cycles sont réalisés en introduisant un substrat de Si (d'orientation (111) et de diamètre 29,9 mm) dans un bain d'Sn pur, sous Ar/H₂(2,5%) BIP (30mbar), en faisant varier la durée du palier de saturation de 0 à 3 h. Pendant le procédé, des prélèvements du bain (environ 1/3 du bain) sont réalisés, à l'aide d'une nacelle en graphite, pour différents temps du palier de saturation. Chaque échantillon prélevé est ensuite analysé par ICP-OES (Tableau IV.1, voir Annexe C pour le détail de la méthode) pour déterminer la concentration de Si dans le bain pendant la phase de saturation. A titre de comparaison, les substrats de saturation sont pesés après attaque chimique du bain à l'eau régale, pour en déduire le pourcentage massique de Si dissous dans le bain. Cependant, la valeur obtenue ne donne qu'une estimation car une quantité de Si se redépose sur le substrat pendant la phase de refroidissement.

Les résultats des analyses chimiques et des mesures de masses, exposés dans le tableau IV.1, montrent que le bain est saturé dès le début du palier de saturation. En effet, la masse dissoute dans le bain d'Sn n'évolue pas significativement en fonction du temps de saturation, quelle que soit la méthode de mesure. La corrélation entre la mesure de température dans le bain et les températures équivalentes calculées à partir des résultats d'analyses chimiques et des mesures de masse est satisfaisante.

La saturation du bain se fait beaucoup plus rapidement que dans le cas théorique d'une diffusion pure. Cela reflète la présence de mouvements de convection intenses dans le bain. Ceux-ci peuvent être induits par le chauffage électromagnétique et/ou par des gradients de température et de concentration élevés dans le bain.

Temps de saturation	0h	1h	2h	3h
m%Si dans le bain (mesures de masse)	1,03	0,98	0,99	0,99
T° équivalente sur le diagramme de phase (°C)	1045	1038	1040	1040
m%Si dans le bain (analyses chimiques)	1,12 +/- 0,04	0,85 +/- 0,03	1,02 +/- 0,02	1,13 +/- 0,06
T° équivalente sur le diagramme de phase (°C)	1057 +/- 5	1018 +/- 5	1044 +/- 3	1058 +/- 7

Tableau IV.I : Compositions chimiques du bain déterminées par analyse chimique (ICP-OES) et par mesures de masse des substrats dissouts en fonction du temps de saturation pour une température moyenne de 1040°C mesurée dans le bain d'Sn à l'interface solide-liquide (procédure expérimentale explicitée au chapitre IV, partie IV.B).

I.A.2 Profil de dissolution du substrat

Afin de caractériser les mouvements de convection dans le bain, le profil de dissolution des substrats de saturation est analysé sur une section transversale. La méthode utilisée pour mesurer les profils de dissolution est reportée dans l'annexe C (partie II.B). Les résultats, reportés sur la figure IV.1, montrent que les profils de dissolution sont semblables indépendamment du temps de saturation et confirment donc que le bain est bien saturé dès le début du palier de saturation.

Le profil de dissolution des substrats est très hétérogène et se caractérise par une dissolution complète du substrat en périphérie, proches des parois du creuset sur une distance de 2 à 3 mm. De plus, le profil rugueux après saturation indique que des zones localisées n'ont pas été dissoutes. Les zones non dissoutes sont caractéristiques d'une oxydation partielle du substrat.

La dissolution intense, localisée vers les parois du creuset, peut s'expliquer soit par la consommation locale de Si du bain par réaction avec le creuset en graphite, soit par la présence d'un gradient de température horizontal élevé entraînant une dissolution préférentielle dans les zones plus chaudes du bain.

Cependant, l'analyse des profils de dissolution de substrats utilisés pour la saturation d'un bain Sn dans un creuset en nitrure de Bore (BN), de diamètre 14 mm (zone liquide divisée par 2) tend à réfuter ces deux hypothèses. En effet, comme le montre la figure IV.2, le profil de dissolution des substrats est identique quelle que soit l'orientation du substrat, son diamètre ou la nature du creuset. L'inhomogénéité de dissolution dans le cas du substrat de Si d'orientation (100) est de plus beaucoup plus marquée que pour le Si d'orientation (111).

Ces derniers résultats appuient donc la thèse d'un brassage du bain inhomogène dont la cause reste à déterminer, avec un transfert de masse plus important à proximité des parois du creuset.

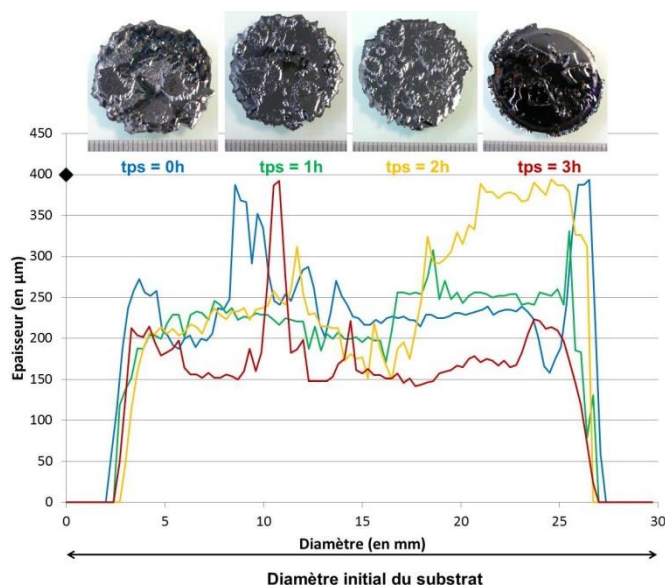


Figure IV.1 : Photographie de la surface des substrats et observation de la section transversale des substrats utilisés pour la saturation des bains à 1040°C analysés par ICP-OES. Profils de dissolution en fonction du temps de saturation déterminés à partir de l'observation au MEB de la coupe transversale de substrats Si d'orientation (111), de diamètre 29,9 mm et d'épaisseur moyenne initiale 400 µm (marqueur losange noir).

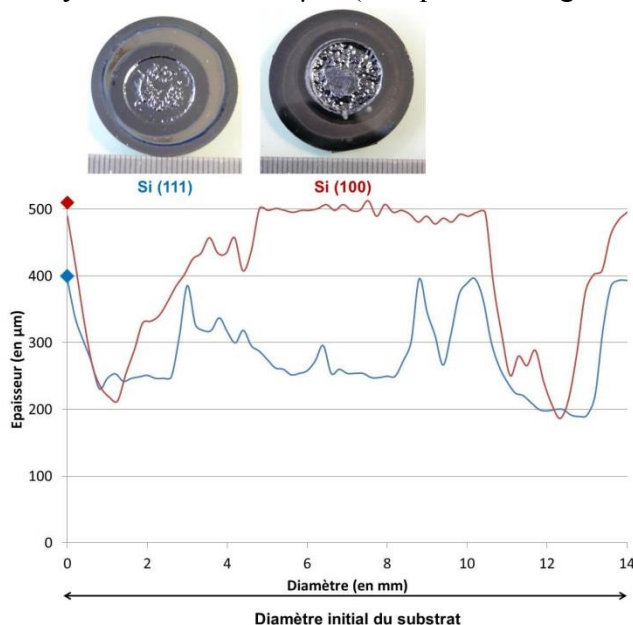


Figure IV.2 : Photographie de la surface des substrats et observation de la section transversale des substrats utilisés pour la saturation de bains Sn à 1040°C pendant 30 min dans un creuset en nitrure de bore de diamètre 14 mm. Profils de dissolution déterminés à partir de l'observation au MEB de la coupe transversale de substrats de Si d'orientation (111) d'épaisseur moyenne initiale 400 µm (trait bleu) et Si d'orientation (100) d'épaisseur moyenne initiale 500 µm (trait rouge).

I.B Conditions de croissance

Suite à l'étude des conditions de saturation du bain Sn-Si, l'influence de la position du creuset par rapport aux spires, l'isolation thermique du dispositif et la gestion de la phase de refroidissement sont analysées. L'objectif est d'optimiser les gradients de température dans le bain et d'assurer une stabilité de la croissance en condition isotherme.

Par la suite, la saturation des bains, précédant la phase de croissance, est réalisée en utilisant un substrat de Si épais avec une masse supérieure à la quantité nécessaire pour la saturation du bain. Le temps de saturation choisi est de 3 h. De plus, la nacelle sur laquelle repose le substrat de croissance est mise en contact avec la surface du bain pendant 30 min de façon à introduire le substrat de croissance sans choc thermique. De cette façon, l'hypothèse d'un bain non saturé dans le cas d'une dissolution du substrat de croissance est discréditée. Les plaquettes utilisées pour la croissance sont des substrats Si (FZ) d'orientation (111).

I.B.1 Influence de la position du creuset par rapport aux spires d'induction.

Après avoir mesuré le profil de température dans le bain, à différentes positions du creuset par rapport aux spires, le système est ajusté en position b) (Figure II.16, chapitre II. IV.A.2.)). Cette position semble être la plus favorable puisque la différence absolue de température entre le substrat de croissance et la surface libre est la plus faible (-2°C) ; et le gradient de température est positif proche de l'interface solide-liquide ($6^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$).

Cependant, à cette position, après une phase de croissance de 2 h à 1040°C , le substrat de croissance est complètement dissous et le Si se dépose au fond du creuset et sur le substrat de saturation en excès (Figure IV.3, position b)).



Figure IV.3 : Photographies des éléments constituant le système expérimental pour deux positions du creuset par rapport aux spires : phase de saturation de 3 h et phase de croissance de 2 h à 1040°C .

En revanche, en ajustant la position du système en a) (Figure II.16, chapitre II. IV.A.2.)), dans les mêmes conditions de saturation et de croissance, le substrat de croissance est partiellement dissous. Il ne reste que 40% de sa masse initiale et le profil de dissolution du substrat est caractéristique des substrats de saturation observés dans la partie précédente (dissolution localisée à la périphérie du substrat). Cette fois, le dépôt du Si a lieu sur l'axe de la nacelle à une position correspondant à la surface libre du bain pendant la phase de croissance (Figure IV.3, position a)).

Ces résultats mettent clairement en évidence le transport de matière par différence de température dans le bain. En effet, il y a un transfert de matière entre le substrat de croissance et le point le plus froid dans la phase liquide.

Les positions a) et b) ne sont distantes que d'1 cm et il est difficile, dans ces conditions expérimentales, d'ajuster le profil de température seulement à partir de la position du creuset par rapport aux spires pour que le substrat de croissance soit le point froid du système. Une solution consiste donc à isoler la phase liquide pour homogénéiser la température dans le bain. Ainsi, dans le paragraphe suivant, l'influence de l'isolation du système sur la phase de croissance est étudiée.

I.B.2 Influence de l'isolation thermique du dispositif

L'isolation du dispositif est réalisée en réduisant les pertes thermiques par le bas du creuset (pertes par conduction) et le haut du système (pertes par rayonnement) (Figure II.16, chapitre II. IV.A.2.)). Ainsi, la jonction graphite, qui relie le creuset et le support, est remplacée par une jonction en feutre. Puis, une cavité avec un orifice d'effusion de 20 mm est utilisée comme écran thermique (schématisée dans ce chapitre, figure IV.15), elle remplace le susceptible. Dans ces conditions, le flux d'évaporation du solvant est limité.

La position du creuset par rapport aux spires est ajustée afin d'avoir un profil de température dans le bain identique à celui obtenu dans la position b) standard ($\Delta T = -2^\circ\text{C}$).

La durée du palier de croissance est 2 h à 1140°C , afin d'avoir un flux d'évaporation plus important et donc une vitesse de croissance plus importante par rapport à un palier de croissance à 1040°C . A cette température et dans ces conditions expérimentales, le modèle analytique prédit une vitesse de croissance de $23 \mu\text{m/h}$ en tenant compte de la densité de flux d'Sn expérimentale ($J_{\text{Sn th}}/J_{\text{Sn exp}} = 2,2$) et du rapport entre la surface libre du bain et la surface du substrat ($S_{\text{évap}}/S_{\text{substrat}} = 4,1$).

L'isolation thermique du bain liquide semble avoir un effet positif sur la réduction du transfert de masse par gradient thermique puisque le substrat de croissance a conservé 60% de sa masse initiale (Figure IV.4 b) photographie)), alors qu'il avait complètement disparu dans la configuration précédente (Figure IV.3 position b)).

D'autre part, l'observation de la section transversale du creuset a montré une infiltration réactive du bain dans le revêtement de carbone pyrolytique comprise entre 14 et $18 \mu\text{m}$ (voir chapitre II, partie III). Il est aussi possible que la consommation du Si par le creuset soit responsable au moins partiellement de la dissolution du substrat de croissance.

Ensuite, l'observation de la section transversale de l'échantillon montre que malgré la dissolution du substrat (dissolution moyenne de $80 \mu\text{m}$ au centre de l'échantillon), une couche

de Si de 90 μm s'est déposée (45 $\mu\text{m/h}$) (Figure IV.4 a)). De plus, la vitesse de croissance expérimentale est en désaccord avec les prévisions (facteur $\times 2$). La morphologie et la qualité de cette couche ne sont pas caractéristiques d'une croissance par EPL sur substrat (111). En effet, de nombreuses inclusions d'Sn sont présentes à l'interface substrat-couche et dans la couche épitaxiée. De plus, l'observation de marches de croissance macroscopiques « terrace growth » démontre que la croissance n'est pas seulement latérale et qu'il y a donc un autre mode de croissance, type « step bunching », signe d'une sursaturation très forte (Figure IV.4 b)). Il est possible que le dépôt ait lieu pendant la phase de refroidissement.

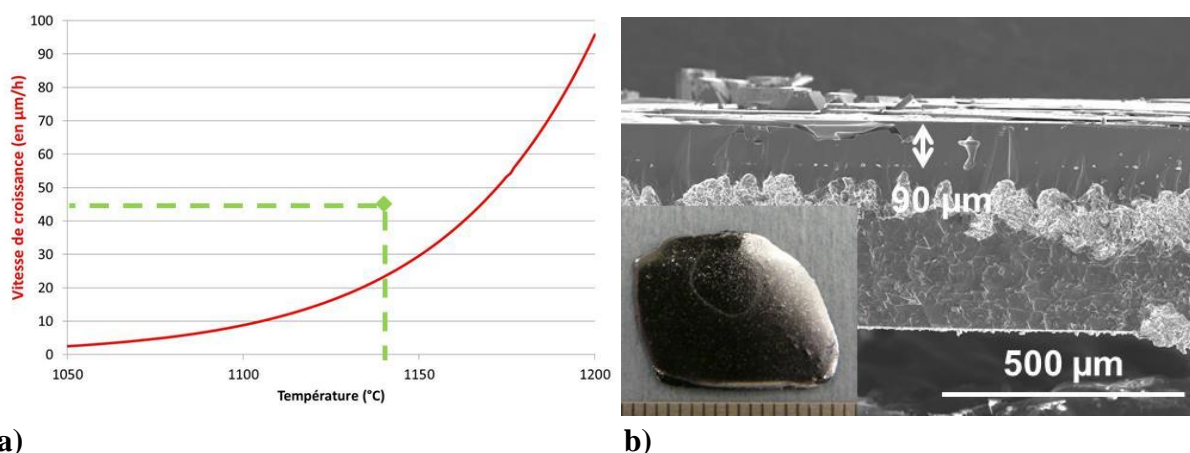


Figure IV.4 : a) Comparaison entre la vitesse de croissance théorique et expérimentale dans le cas de l'EPLES du Si avec un bain Sn-Si à 1140 $^{\circ}\text{C}$ en utilisant le dispositif expérimental isolé. b) Photographie du substrat de croissance au premier plan et image MEB de la section transversale et de la couche épitaxiée (90 μm) après clivage de l'échantillon (procédé d'EPLES, 3 h de saturation et 2 h de croissance à 1140 $^{\circ}\text{C}$).

I.B.3 Influence de la phase de refroidissement

Lorsque le substrat et la nacelle sont retirés du bain, une quantité importante de solvant reste sur le substrat de croissance. Il est donc possible que le dépôt de la couche de Si ne soit pas associé à la phase d'évaporation du solvant, mais que la croissance de cette couche ait lieu pendant la phase de refroidissement. Pour démontrer cette hypothèse, un substrat de croissance a été plongé dans un bain d'Sn saturé en Si à 1040 $^{\circ}\text{C}$, puis retiré immédiatement sans rotation de la nacelle pendant la phase de refroidissement. De ce fait, le temps de dissolution et le temps de croissance sont nuls pour ce substrat de croissance. De plus, au retrait de l'échantillon du bain liquide, celui-ci est recouvert d'une couche d'Sn liquide d'environ 2 mm comme le montre la figure IV.5 a). Une couche Si de 20 μm s'est déposée de manière homogène sur le substrat (Figure IV.5 b)). Dans ces conditions, sans dissolution du substrat, l'interface substrat-couche est marquée par une densité très importante de défauts « etch pit » après attaque chimique Wright (voir Annexe C).

Ce résultat montre donc que la phase de refroidissement doit être prise en compte dans l'épaisseur déposée ou bien qu'un dispositif, permettant d'éliminer la totalité du bain

métallique en surface du substrat, doit être mis en œuvre pour avoir un dépôt réalisé uniquement par EPLES.

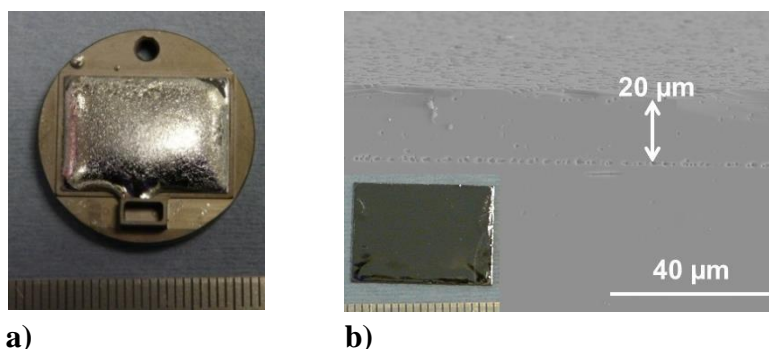


Figure IV.5 : Résultat de croissance pendant la phase de refroidissement ($T^{\circ}\text{C}$: 1040 $^{\circ}\text{C}$, phase de saturation : 3 h et phase de croissance : 0 h). a) Photographie de la nacelle et du substrat de croissance recouvert d'Sn. b) : Photographie du substrat de croissance et image MEB de la section transversale et de la couche épitaxiée (20 µm) après clivage de l'échantillon et révélation de l'interface par une attaque Wright.

I.B.4 Conclusion

Bien que l'évaporation du solvant soit bien observée comme attendu en condition de croissance, la présence d'une couche déposée est dépendante des conditions expérimentales. En présence d'un gradient thermique positif ou négatif dans la phase liquide, il y a un transfert de matière entre le substrat de croissance et le point le plus froid dans la phase liquide, matérialisé par l'axe de la nacelle ou le fond du creuset suivant le sens du gradient. L'isolation du dispositif semble réduire le transfert de matière, mais cela se fait au détriment du flux d'évaporation qui est réduit par la géométrie de la cavité. Ensuite, le creuset en graphite consomme également le Si dans le bain par la formation de SiC. Enfin il est démontré que le dépôt de Si peut également avoir lieu pendant le refroidissement du bain.

En conséquence, la dissolution du substrat de croissance semble être révélatrice de différents transferts de matière dans le bain liquide, transport de Si par différence de température et/ou réactivité du Si avec le creuset, qui rendent la croissance par EPLES très difficile. Dans la partie suivante, ces hypothèses sont vérifiées. Pour cela, l'ensemble des transferts de matière, qui se produisent dans le système, sont exprimés en termes de flux de Si et comparés avec le flux de Si induit par l'évaporation de Sn.

I.C Transferts de matière dans le système

Différents transferts de matière du Si peuvent avoir lieu dans la phase liquide et la phase gazeuse pendant la procédure de croissance. Une vue schématique de ces transferts de masse et des phénomènes associés est proposée sur la figure IV.6.

Tout d'abord l'évaporation de Sn au niveau de la surface libre conduit à un enrichissement du bain en soluté et donc un gradient de concentration générant un flux de Si. L'évaporation du Si conduit au contraire à un appauvrissement du bain en soluté.

Ensuite, la différence de température entre le substrat de croissance et le point froid du bain peut également créer un gradient de concentration de Si et donc un transport de matière entre le substrat de croissance et le point froid du bain.

Enfin, la consommation du Si par le creuset en graphite conduit à un appauvrissement du bain en soluté au niveau des interfaces réactives générant un flux de Si.

L'objectif de cette partie est de savoir si la sursaturation induite par l'évaporation de l'Sn est suffisante pour causer un dépôt de Si. Pour cela, les flux induits par l'évaporation du Si, par la formation du SiC et par le gradient thermique sont estimés indépendamment en se plaçant dans les conditions expérimentales précédentes. Les conditions pour lesquelles ces flux, dit « parasites », sont négligeables devant le flux de Si induit par l'évaporation de l'Sn sont alors déterminées.

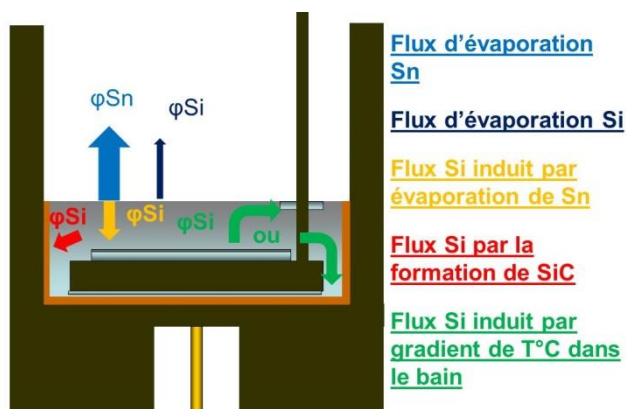


Figure IV.6 : Schéma du dispositif expérimental pendant la phase de croissance et représentation des différents flux de Si qui peuvent avoir lieu dans la phase liquide et la phase gazeuse pendant le procédé : flux de Si : évaporé, induit par l'évaporation de Sn, par la formation de SiC et par différence de température dans le bain.

I.C.1 Transfert de matière à l'interface liquide-gaz

Au niveau de la surface libre, l'évaporation du solvant entraîne une sursaturation locale. Ainsi à partir du modèle analytique développé au chapitre III, les valeurs théoriques des flux d'évaporation d'Sn et du flux de Si rejeté à l'interface liquide-gaz sont calculées dans le cas de la configuration expérimentale étudiée. D'autre part, le flux de Si évaporé théorique est également estimé, à partir du modèle développé au chapitre précédent (voir en particulier partie II.C). Les résultats sont reportés dans le tableau IV.2 pour trois températures dont celles

utilisées dans les paragraphes précédents. Comme déjà démontré au chapitre III le flux d'évaporation du Si est négligeable, il est de 2 à 4 ordres de grandeur en dessous du flux de Si induit par l'évaporation de l'Sn.

Température (en °C)	1040	1140	1200
$\varphi_{Sn \text{ évap}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
$\varphi_{Si \text{ évap}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$\varphi_{Si \text{ saturation}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV.2 : Valeurs calculées des flux de matière à l'interface liquide-gaz pour différentes températures, en régime moléculaire libre.

I.C.2 Transfert de matière par différence de température dans la phase liquide

Expérimentalement, suivant la position du creuset, il peut y avoir un transfert de Si entre le substrat de croissance et le point froid de la phase liquide. Et, suivant le gradient de température, le Si se dépose au fond du creuset ou au niveau de l'axe de la nacelle dans le cas des expériences de croissance (partie I.B.1. de ce chapitre)

Cependant, il est difficile de déterminer le flux expérimental de Si par ce mécanisme. En effet, dans le premier cas, le Si, au fond du creuset, se dépose également pendant la phase de refroidissement du procédé ; et dans le deuxième cas, le Si cristallisé sur l'axe de la nacelle peut être induit par la différence de température entre le substrat de saturation (ajouté en excès) et la surface libre, et également par la sursaturation de Si induite par l'évaporation du bain. Ainsi le bilan de masse dans les conditions expérimentales précédentes ne permettait pas de préciser la relation entre le flux déposé sur la nacelle et les conditions de croissance.

Pour tenter de caractériser uniquement le flux de Si induit de cette manière et déterminer la différence de température tolérable dans le bain Sn-Si, l'expérience schématisée sur la figure IV.7 est réalisée. Elle permet de connaître la source et le lieu unique de dépôt du Si en même temps que le gradient de température vertical.

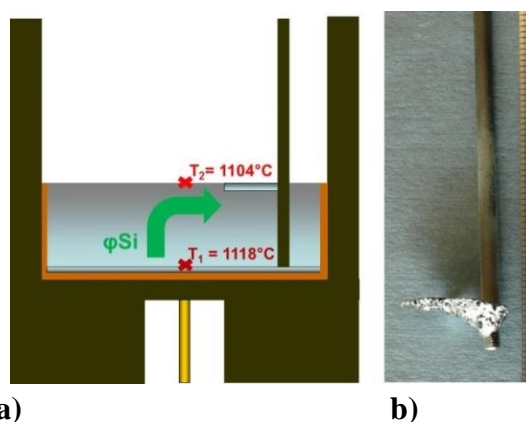


Figure IV.7 : a) Schéma du dispositif expérimental pendant la phase de croissance pour l'évaluation du flux de Si par différence de température ($G_L = -20^\circ\text{C.cm}^{-1} \Rightarrow \Delta T = -14^\circ\text{C}$). b) Photographie de l'axe de la nacelle avec dépôt de Si en surface du bain.

Suite à la phase de saturation, seul l'axe en graphite est plongé dans le liquide. Un gradient de température négatif est obtenu dans la phase liquide en ajustant la position du creuset par rapport aux spires ($G_L = -20^\circ\text{C.cm}^{-1}$) afin d'avoir un transfert de Si élevé entre le substrat de saturation et la surface libre du bain. La pression dans le four est maintenue à 30 mbar (flux Ar/H₂) pour éviter l'évaporation du solvant et donc la sursaturation du bain. Après la phase de croissance, l'axe est retiré hors de la phase liquide et l'ensemble du système est refroidi. Suite à cette expérience, le Si s'est déposé sur l'axe de la nacelle et la masse de Si correspond à un flux de Si expérimental, supposé constant, de $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ g.s}^{-1}$ (Figure IV.7 b)). En se basant sur l'expression de la densité de flux de Si pour la croissance par différence de température (chapitre I, équations I.23), le flux de Si théorique en régime convecto-diffusif et diffusif pur est déterminé suivant :

$$\varphi_{Si} = \frac{D_{Si}^L A M_{Si}}{2\delta} [C_{Si}^L(T_2) - C_{Si}^L(T_1)] \quad (\text{g.s}^{-1}) \quad (\text{IV.2})$$

$$\varphi_{Si} = \frac{D_{Si}^L A M_{Si}}{L} [C_{Si}^L(T_2) - C_{Si}^L(T_1)] \quad (\text{g.s}^{-1}) \quad (\text{IV.3})$$

Où D_{Si}^L , A , M_{Si} , δ , L , $C_{Si}^L(T)$ sont respectivement le coefficient de diffusion du Si dans la phase liquide, l'aire du substrat de croissance, la masse molaire du Si, l'épaisseur des couches limites ($\delta = 0,5 \text{ mm}$ pour $\Delta T_{\text{radiale}} = 8^\circ\text{C}$ mesurée), la hauteur de la phase liquide et la concentration du Si à l'équilibre aux interfaces liquide-solide du système à la température T donnée (déterminée à partir du diagramme des phases).

Le flux de Si théorique déterminé, en considérant la surface de dépôt équivalente au substrat de croissance, est compris entre $0,2$ et $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.s}^{-1}$, en fonction du régime de transport dans la phase liquide (diffusif pur ou convecto-diffusif), en accord avec la valeur expérimentale. Le flux de Si est d'un ordre de grandeur plus élevé que le flux théorique de Si induit par l'évaporation de l'Sn (1118°C : $\varphi_{Si} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ g.s}^{-1}$).

Ce résultat montre que le flux de Si induit par différence de température dans la phase liquide peut être très important. Ainsi dans ce qui suit, les conditions pour lesquelles le flux de Si par différence de température est négligeable sont déterminées. Pour cela on part de l'hypothèse que ce flux devient négligeable si il est inférieur à 10% du flux de Si induit par l'évaporation du solvant. A partir du flux de Si induit par l'évaporation pour différentes températures, déterminé par le modèle analytique, et l'expression IV.3, il est possible de remonter à une valeur $\Delta C = [C_{Si}^L(T_2) - C_{Si}^L(T_1)]$ et d'en déduire la valeur ΔT correspondante à partir du diagramme des phases.

D'après les résultats exposés dans le tableau IV.3, la différence de température entre la surface du substrat et la surface libre du bain doit être inférieure à 1°C , quel que soit le régime de transport dans la phase liquide, pour pouvoir négliger le transport par différence de température.

	Température (en °C)	1040	1140	1200
Transfert de matière induit par l'évaporation du solvant	J_{Sn} (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	5,8 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻³	8,2 10 ⁻³
	J_{Si} (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	2,4 10 ⁻⁵	3,0 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻³
	φ_{Si} (g.s ⁻¹)	4,9 10 ⁻⁷	5,9 10 ⁻⁶	2,4 10 ⁻⁵
Transfert de matière induit par différence de température	φ_{Si} lim (g.s ⁻¹)	4,9 10 ⁻⁸	5,9 10 ⁻⁷	2,4 10 ⁻⁶
	ΔC (convecto-diffusif) (mol.m ⁻³)	0,2	2	7
	ΔC (diffusif pur) (mol.m ⁻³)	1	14	52
	ΔT (convecto-diffusif)	< 1°C	< 1°C	< 1°C
	ΔT (diffusif pur)	< 1°C	< 1°C	< 1°C

Tableau IV.3 : Détermination de la différence de concentration dans la phase liquide et de température pour lesquelles le flux de Si induit par ΔT est négligeable (inférieur à 10%) devant le flux de Si induit par évaporation.

I.C.3 Réactivité du bain avec le creuset et formation de SiC

L'infiltration d'un alliage M-Si dans un creuset en graphite est limitée par la réaction de formation de SiC (Chapitre II, partie III.B.). Ainsi pour déterminer le flux de Si consommé par la formation de SiC, la profondeur d'infiltration du bain dans le revêtement en carbone pyrolytique est déterminée sur un cycle standard du procédé d'EPLES à 1140°C, en supposant que la réaction du graphite avec le Si est totale sur l'épaisseur infiltrée (SiC sans porosité).

Les images MEB de la figure IV.8 montrent une section transversale d'un creuset revêtu en carbone pyrolytique. Dans la zone 1, le creuset est resté en contact avec le bain durant tout le procédé, soit 5,5 h, et le bain s'est infiltré dans le revêtement sur 15 μm . Suite à l'approche et l'introduction de la nacelle dans le bain pendant la phase de croissance (2,5 h), la hauteur du bain augmente de 3 mm. Dans la zone 2 correspondante, le bain s'est infiltré sur 7 μm . L'infiltration du bain dans le revêtement est donc bien linéaire (Chapitre II, partie III.B.).

A partir de ces résultats, le flux de Si consommé par le creuset est estimé à 0,3 10⁻⁵ g.s⁻¹ ; ce flux est 2 fois moins important que le flux de Si induit par l'évaporation à cette température (1140°C ; $\varphi_{Si} = 0,6 \cdot 10^{-5}$ g.s⁻¹), mais il n'est pas négligeable.

La réactivité du Si avec le graphite diminuant avec la température, une caractérisation de l'infiltration dans le revêtement à 1040°C a également été réalisée. A cette température, le bain s'infiltré sur une profondeur de 8 μm en bas du creuset (Figure IV.9). Le flux de Si consommé est de 0,2 10⁻⁵ g.s⁻¹. Mais cette fois-ci, le flux est 4 fois plus important que le flux induit par évaporation à cette température (1040°C : $\varphi_{Si} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ g.s⁻¹). L'abaissement de température n'est donc pas une bonne solution dans ce cas. En effet, la cinétique de formation du SiC est moins sensible à une variation de la température du système que la cinétique d'évaporation du solvant (Tableau IV.4). Pour négliger le flux de Si consommé, on peut augmenter la température de croissance. Une autre solution pourrait être d'augmenter la surface libre d'évaporation pour augmenter le flux d'évaporation.

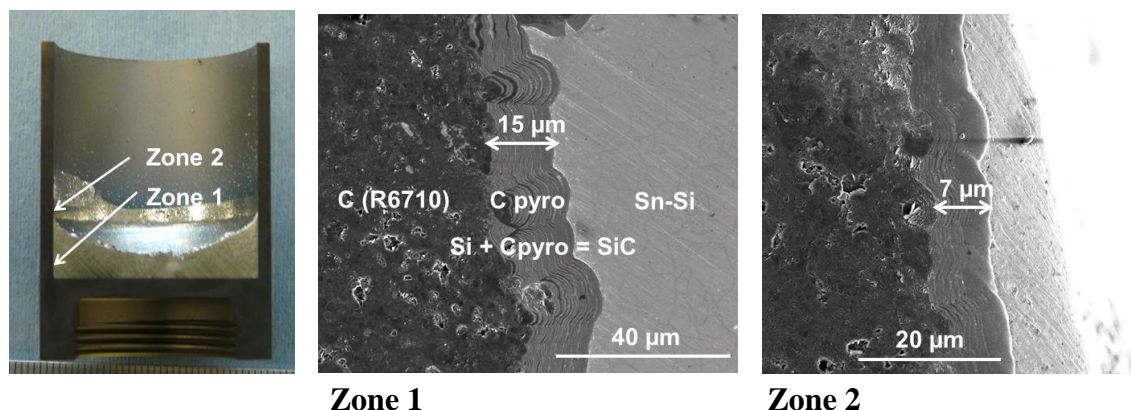


Figure IV.8 : Observation d'une coupe transversale du creuset et du bain Sn-Si et caractérisation au MEB de la réactivité et de l'infiltration du bain avec le creuset. Au niveau de la zone 1, le creuset est resté en contact avec le bain pendant la phase de saturation et de croissance (5,5 h). Au niveau de la zone 2, le bain est resté en contact avec le bain pendant la mise en contact du bain avec la nacelle et la phase de croissance (2,5 h).

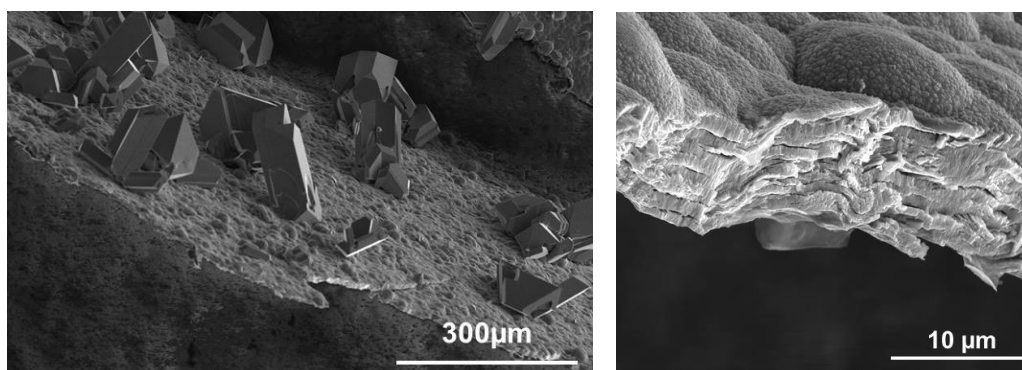


Figure IV.9 : Observation au MEB d'une coupe transversale du revêtement en C pyrolytique, détaché dans le fond du creuset suite à l'infiltration du bain Sn-Si et la formation de SiC. Le creuset est resté en contact avec le bain pendant la phase de saturation et de croissance (4,5 h). Sur la figure de droite, des cristaux de Si ont germé à la surface du revêtement.

Température (en °C)	1040	1140
$\phi_{Si} \text{ saturation (g.s}^{-1}\text{)}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{Si} \text{ formation SiC (g.s}^{-1}\text{)}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Tableau IV.4 : Comparaison entre les valeurs de flux de Si induit par l'évaporation de Sn et le flux de Si consommé expérimentalement lors de la formation de SiC dans le revêtement en carbone pyrolytique du creuset.

I.C.4 Conclusion

L'expression et la détermination des différents flux de Si « parasites » par rapport aux flux induit par l'évaporation de l'Sn a montré tout d'abord que l'évaporation du Si à la surface libre est négligeable. En revanche, les flux de Si induits par la présence de différences de températures et la formation de SiC ne sont pas négligeables sur la gamme de températures étudiée. D'après nos calculs, pour que le flux de Si induit par différence de température devienne un ordre de grandeur inférieur au flux de Si induit par l'évaporation, le gradient thermique ne doit pas dépasser $1,4^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$. Ensuite, les résultats ont montré que la cinétique de formation du SiC dans le bain Sn-Si dépend de la température mais sa sensibilité par rapport à ce facteur est moins importante que pour la cinétique d'évaporation. En effet, à 1040°C , le flux de Si consommé est 4 fois supérieur au flux induit par l'évaporation de l'Sn, alors qu'il ne représente que la moitié à 1140°C .

Etant donné les conditions expérimentales, la présence de gradient de températures dans le bain semble être la cause principale de la dissolution incontrôlée du substrat de croissance.

Les résultats expérimentaux précédents ont démontré que l'isolation permet de réduire fortement la dissolution du substrat de croissance. Dans la partie suivante, par une modélisation de l'induction et des transferts de chaleur, les gradients de températures dans le bain sont évalués en fonction du degré d'isolation thermique du dispositif afin de constater ou non une corrélation avec les résultats expérimentaux.

D'autre part, le profil de dissolution et le temps de saturation laissent supposer que le brassage est inhomogène et localisé vers les parois du creuset. Ainsi une modélisation des champs de vitesses et du brassage dans la phase liquide est réalisée pour vérifier cette hypothèse.

I.D Modélisation des transferts de chaleur et des mouvements de convection :

Cette partie est dédiée à la présentation des résultats de simulation du champ de températures généré par le chauffage par induction, et des mouvements de convections dans la phase liquide. L'objectif de cette modélisation est de déterminer les différents gradients de températures présents dans le bain, les champs de vitesses et le brassage de la phase liquide, afin d'analyser le problème de gradient thermique et d'identifier clairement la cause de l'inhomogénéité du brassage dans le bain. Ensuite l'évolution des gradients de températures dans la phase liquide est étudiée en fonction du degré d'isolation thermique pour évaluer la possibilité de négliger ou non le transfert de Si induit par différence de température avec le dispositif expérimental proposé.

Dans un premier temps, les hypothèses, prises pour la modélisation électromagnétique, des transferts de chaleur et de la convection de la phase liquide, sont détaillées. Puis, les outils utilisés pour la simulation du procédé sont présentés. Enfin, les résultats de la simulation numérique sont discutés.

I.D.1 Hypothèses, conditions aux limites et maillage

Le réacteur présentant une symétrie axiale, la simulation numérique se fait dans l'hypothèse axisymétrique représentée sur la figure IV.9. Le dispositif expérimental est étudié pendant la phase de saturation sous argon ($P=1\text{atm}$), la nacelle n'est pas prise en compte. De plus, quelques libertés sur la géométrie du dispositif expérimental sont faites pour simplifier le problème. Le creuset et le suscepteur ne constituent qu'un seul élément. Les spires d'induction sont modélisées par des blocs (en blanc sur la figure IV.9). Chaque bloc modélise deux spires ou de l'argon suivant la position du bain par rapport aux spires. Sur la figure IV.9, les éléments 1 et 2 en graphite et l'élément 3 modélisé par de l'argon définissent la configuration standard. La nature du matériau pour ces trois éléments pourra changer dans le modèle.

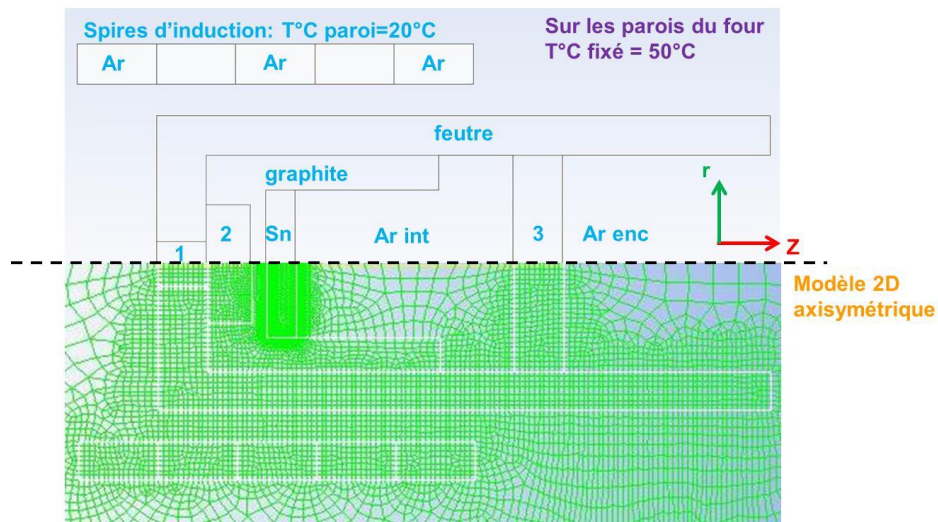


Figure IV.9 : Définition des conditions aux limites du système pour le modèle magnétique et thermique en géométrie 2D-axisymétrique.

Pour le modèle électromagnétique, les conditions aux limites suivantes sont formulées : les parois extérieures du four inox sont isolées au magnétisme. Toutes les lignes de champ sont confinées dans le dispositif. Le champ magnétique tangentiel à l'axe de symétrie est nul en raison de la géométrie axisymétrique.

Le pilotage de l'induction est réalisé en régulant le courant d'induction en fonction de la température moyenne du bain de Sn visée (1150°C), de la fréquence d'induction expérimentale ($f = 80\text{kHz}$), et de la température mesurée sous le creuset. Ce point de mesure est un point froid du dispositif pour la configuration standard.

Pour le modèle thermique, les hypothèses suivantes sont admises : les effets endothermiques et exothermiques dus aux réactions chimiques sont négligés et l'état stationnaire est atteint durant le procédé. De plus, le flux de chaleur est nul sur l'axe de symétrie, la température de la paroi est fixée à 50°C et la température des spires d'induction en cuivre à 20°C .

Pour chaque élément du dispositif (bain Sn, parois en graphite, parois de l'isolant, spires, parois inox), le rayonnement surface-surface est traité. Toutes les surfaces rayonnantes sont considérées comme des corps gris et sont caractérisées par une valeur d'émissivité.

Le maillage s'effectue, sous ANSYS 13.0, par des éléments quadrilatères dont les côtés mesurent entre 10^{-4} et 10^{-3} m dans les pièces en graphite et en feutre (Figure IV.9). Le maillage est augmenté au niveau des interfaces de chaque élément. Il est plus raffiné dans la phase liquide et au niveau des différentes interfaces avec le bain liquide où la taille du maillage atteint 10^{-5} m. Le maillage est symétrique par rapport aux interfaces.

L'ensemble des simulations numériques est réalisé à l'aide du code FLUENT 13.0. Les mouvements convectifs dans le bain sont modélisés par les équations de transport du modèle k-epsilon défini sous FLUENT. Une vitesse normale nulle est imposée sur les parois de la zone liquide.

I.D.2 Distribution du courant induit par le champ magnétique et puissance générée

Dans un premier temps, la répartition des courants induits par le champ magnétique est déterminée. Les résultats de la simulation sont représentés sur la figure IV.10 et montrent, tout d'abord, que la quasi-totalité des lignes de courants se concentrent dans le suscepteur et le creuset en graphite. La puissance du chauffage est générée majoritairement dans les parois du graphite. La valeur maximale de puissance générée dans le graphite n'est pas obtenue à mi-hauteur des spires, mais au niveau de la partie inférieure du creuset, sur les parois extérieures. Cependant, une partie du champ induit pénètre également dans le bain liquide. En effet, en périphérie du bain, la puissance joule générée dans le bain est comprise entre 1 et $2 \cdot 10^7 \text{ W.m}^{-3}$. Ce champ peut de plus être à l'origine d'une convection électromagnétique dans la phase liquide.

D'autre part, les pertes joules sont également calculées. Elles représentent la majorité de la puissance dissipée dans le graphite (83% de la puissance injectée). La puissance dissipée dans l'isolant (13%) et dans le bain liquide (2 %) n'est pas négligeable.

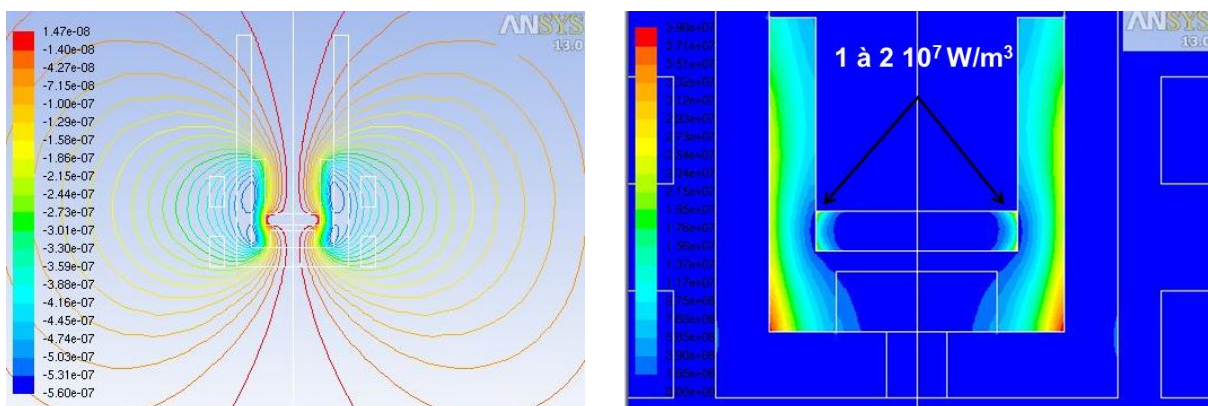
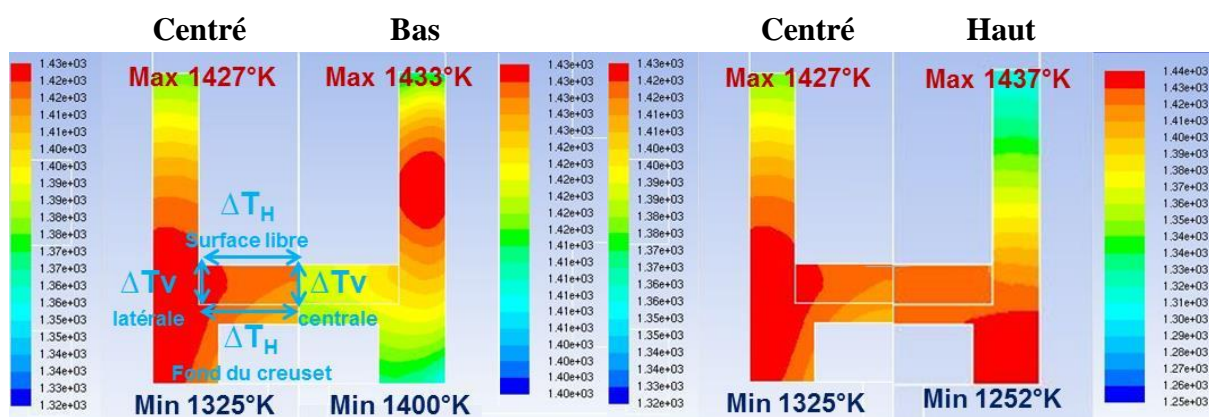


Figure IV.10 : Concentration des lignes de courants induits dans le dispositif par le champ magnétique (à gauche). Puissance joule générée dans le creuset et la phase liquide (à droite).

I.D.3 Influence de la position du creuset sur les gradients de températures dans la phase liquide

Expérimentalement, il est possible de changer le sens du gradient dans le bain en ajustant la position du creuset par rapport aux spires. Dans cette partie, l'effet de ce paramètre est étudié sur la répartition du champ de température dans la phase liquide.

Dans le cas de la position standard, le bain est centré par rapport aux spires d'induction, conduisant à des gradients de températures verticaux et horizontaux très homogènes (ΔT_H fond du creuset $\approx \Delta T_H$ surface libre et ΔT_V centrale $\approx \Delta T_V$ latérale ; figure IV.12). Le gradient vertical est positif et faible (entre 1,5 et 4°C.cm⁻¹). En revanche, le bain étant entre les deux spires, le champ magnétique est plus intense sur les parois latérales du creuset à cet endroit. Ainsi, un fort gradient de température horizontal se développe dans la phase liquide compris entre 4 et 5°C.cm⁻¹, en accord avec les mesures expérimentales à cette position (∇T_H fond du creuset = 5,3°C.cm⁻¹).



ΔT (°C) bain	bain position basse	bain position centrée	bain position haute
ΔT_V centrale (z)	+ 3	+ 3	+ 2
ΔT_V latérale (z)	+ 6	+ 1	- 10
ΔT_H fond du creuset (y)	+ 3	+ 8	+ 1
ΔT_H surface libre (y)	+ 6	+ 6	-10

Figure IV.12 : Effet de la position du creuset sur les différences de températures dans la phase liquide : position du bain centré par rapport aux spires (isothermes 3°C), position basse (isothermes 2°C) et position haute (isothermes 10°C).

Le fait d'abaisser ou d'augmenter la position du creuset par rapport aux spires a pour conséquence de déplacer le point chaud vers la partie haute ou la partie basse du creuset respectivement conduisant à une inhomogénéité et une augmentation des gradients dans la phase liquide (Figure IV.12). Quelle que soit la position du creuset, le gradient central vertical semble peu évoluer.

Dans le cas de la position basse, le gradient horizontal au fond du creuset est diminué d'un facteur 2,5. Cependant, le gradient vertical latéral augmente d'un facteur 6 (9°C.cm⁻¹), causé par le déplacement du point chaud au-dessus du bain.

Et dans le cas de la position haute, le chauffage localisé sous le bain permet de réduire le gradient horizontal au fond du creuset d'un facteur 8. En revanche, la partie supérieure du

creuset est en dehors des spires et les pertes par rayonnement sont supérieures, ce qui se traduit par une inversion forte du gradient vertical latéral et horizontal au niveau de la surface libre ($-14^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$).

D'après ces résultats, seules les configurations correspondant aux positions du bain centré et décentré vers le bas, sont envisageables pour assurer une stabilité de la croissance en EPL. En revanche, les gradients de températures obtenus par simulation sont trop élevés pour négliger le transfert de matière du Si par différence de température, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

I.D.4 Influence de l'isolation du système sur les gradients de températures dans la phase liquide

Expérimentalement, l'isolation du dispositif permet d'homogénéiser la température et de réduire les différences de températures dans le bain. Pour étudier l'influence de l'isolation du dispositif expérimental sur la réduction des gradients de températures dans la phase liquide, plusieurs configurations ont été analysées, avec le bain centré par rapport aux spires, en modifiant la nature des éléments 1, 2 et 3 définis sur la figure IV.9, afin de réduire les pertes par rayonnement (Config. B et D) et/ou par conduction (Config. C et D) induites par le support du creuset (voir Tableau IV.5). La répartition des températures est représentée sur la Figure IV.13 et les valeurs des différences de températures sont comparées à la configuration standard (Config. A).

Pièces	Config. A	Config. B	Config. C	Config. D
1	graphite	graphite	feutre	feutre
2	graphite	graphite	argon	argon
3	argon	feutre	argon	feutre

Tableau IV.5 : Définition de la nature des éléments 1, 2 et 3 (Figure IV.9) pour étudier l'influence de la réduction des pertes par rayonnement et/ou par conduction sur les gradients de températures dans la phase liquide.

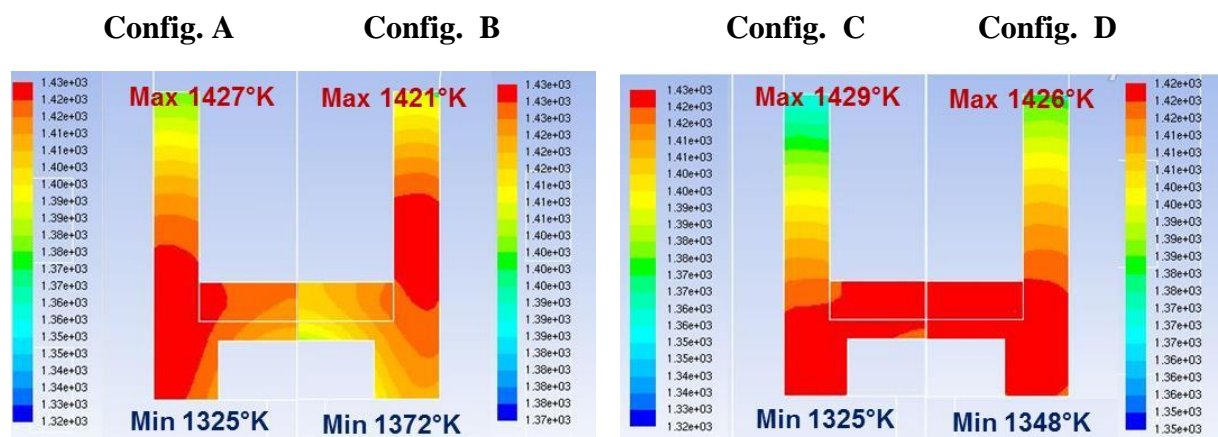
Les résultats de simulations montrent que la réduction des pertes par rayonnement par le simple ajout d'un feutre au-dessus de la phase liquide ne permet pas de réduire les gradients de températures dans le bain, bien que le feutre permette de couper efficacement le flux de chaleur rayonné (figure IV.13, Config. B).

En revanche, la suppression du point froid en dessous du creuset permet de réduire les gradients de températures horizontaux et le gradient de température vertical central d'un facteur compris entre 2 et 4 par rapport à la configuration standard (Figure IV.13, Config. C). Cependant, avec cette option, les pertes de chaleur par rayonnement sont dominantes et le gradient vertical latéral devient négatif et très important ($-6^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$).

L'ajout d'un feutre au-dessus du bain et donc l'isolation complète de la phase liquide permet de réduire les pertes par rayonnement et de translater le point chaud un peu plus haut dans le creuset. Cela a pour conséquence de réduire l'ensemble des gradients de températures

dans le bain et le gradient vertical latéral est réduit d'un facteur 2 ($-3^{\circ}\text{C}.\text{cm}^{-1}$) par rapport à la configuration C.

Cependant, d'après les résultats du paragraphe I.C.2 de ce chapitre, ce gradient n'est pas assez faible pour négliger tout transfert de matière par différence de températures. Ces résultats de simulation expliquent donc la dissolution du substrat de croissance observée expérimentalement malgré l'isolation du dispositif.



ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Config. A	Config. B	Config. C	Config. D
ΔT V centrale (z)	+ 3	+ 3	+ 1	< 1
ΔT V latérale (z)	+ 1	+ 1	- 4	- 2
ΔT H fond du creuset (y)	+ 8	+ 8	+ 2	+ 2
ΔT H surface libre (y)	+ 6	+ 6	- 3	< - 1

Figure IV.13 : Effet de l'isolation du creuset sur les gradients thermiques dans la phase liquide : position centrée du bain par rapport aux spires (isothermes 3°C), position basse (isothermes $2,5^{\circ}\text{C}$) et position haute (isothermes $2,5^{\circ}\text{C}$).

I.D.5 Influence de l'isolation thermique et de la position du creuset sur la convection dans la phase liquide

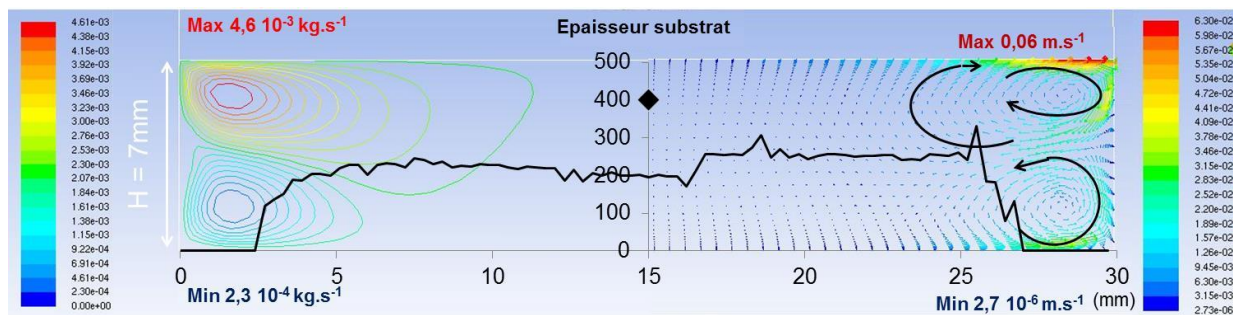
Expérimentalement, les profils de dissolution des substrats de Si, du paragraphe I.A.2. de ce chapitre, sont inhomogènes, quelle que soit la nature du creuset et le diamètre de la phase liquide. Il est postulé que cette inhomogénéité est liée au brassage du bain. Dans cette partie, la simulation du brassage électromagnétique et des vitesses du fluide dans la phase liquide sont présentées sur la figure IV.14 pour les trois positions du bain par rapport aux spires dans le cas de la configuration standard A et pour la position centrée par rapport aux spires dans le cas de la configuration isolée D. A titre de comparaison, le profil de dissolution du substrat, après 1 heure de saturation dans la phase liquide, de la figure IV.1 est superposé dans la configuration A en position décentrée vers le bas.

Quelle que soit la configuration A ou D et la position par rapport aux spires, la simulation montre que la vitesse de fluide est faible au centre du bain. Près des parois du creuset, deux boucles de convection se superposent verticalement. Dans ces boucles, la vitesse du fluide varie entre 1 et 6 cm.s^{-1} . Dans la boucle située en surface, les mouvements du fluide sont plus rapides et descendant au niveau de la paroi. En revanche, pour la boucle située au fond du creuset, les mouvements du fluide sont beaucoup moins rapides et ascendant au niveau de la paroi en graphite.

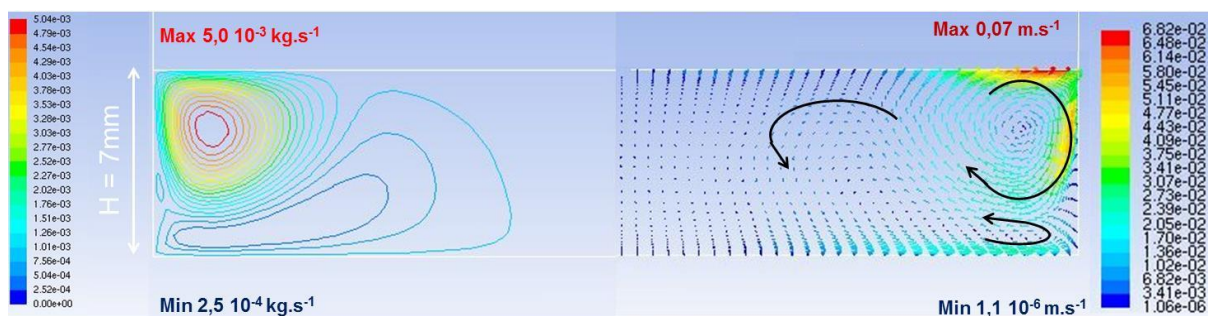
En superposant, le profil de dissolution des substrats aux mouvements de convection dans la phase liquide, on remarque que la dissolution inhomogène du substrat est en parfaite adéquation avec les mouvements de convection dans le bain. Le brassage dans le bain et la vitesse du fluide élevée au niveau des parois latérales permettent donc d'expliquer le fait que le bain est saturé dès le début de la phase de saturation.

D'autre part, la simulation du brassage pour différentes positions du bain par rapport aux spires montre l'évolution des deux boucles de convection présentes dans le bain. En montant la position du bain, on constate que la boucle de convection située en surface prend l'ascendant sur la seconde boucle de convection.

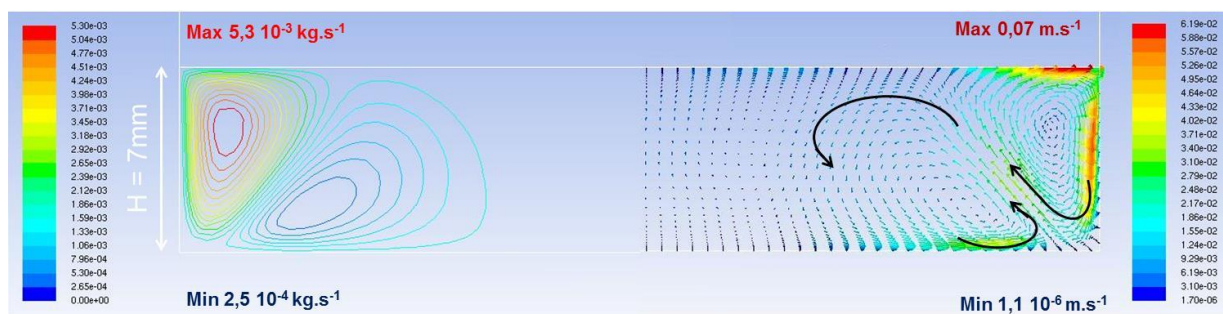
Enfin, le comparatif de la configuration A et D permet d'observer que l'isolation du bain n'a aucun effet sur le brassage du bain malgré la réduction globale des gradients de températures dans celui-ci. En effet, la forme des boucles de convection est identique, ce qui démontre que la convection électromagnétique est dominante par rapport à la convection naturelle. Ainsi, l'épaisseur de la paroi en graphite (suscepteur et creuset) choisie n'est pas suffisante pour éviter le brassage électromagnétique du bain.



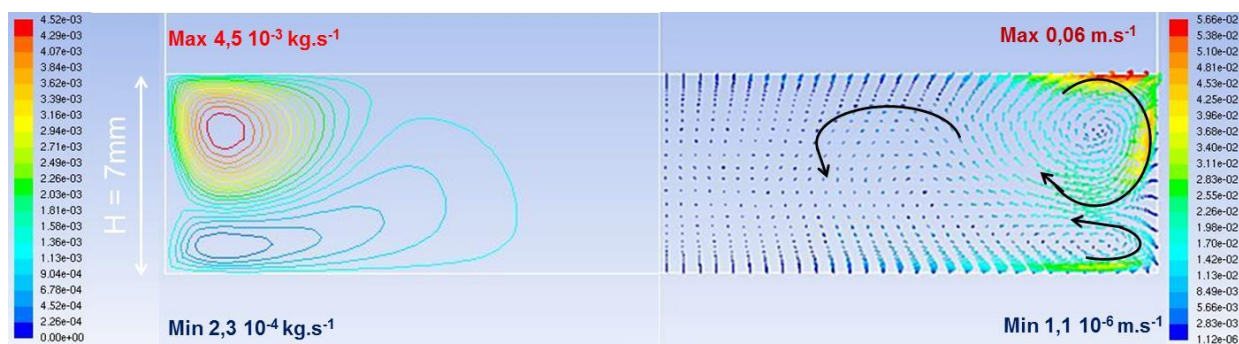
Config. A position du bain décentré bas



Config. A position du bain centré



Config. A position du bain décentré haut



Config. D position du bain centré

Figure IV.14 : Mouvements convectifs dans la phase liquide pour différentes configurations
Partie de droite : lignes de courant du flux convectif. Partie de gauche : les flèches sont proportionnelles au module de la vitesse du liquide. Le profil de l'épaisseur du substrat après 1 h de saturation est superposé à la simulation du brassage dans la phase liquide dans le cas de la config A, avec le bain en position décentrée vers le bas (voir Figure IV.1).

I.E Discussion

Le dispositif expérimental était prévu initialement pour le dépôt de couches de Si susceptible d'être caractérisées électriquement. Mais il ne permet pas de croître des couches minces de Si par EPLES. L'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux a permis de mettre en évidence un certain nombre de paramètres clés liés à cette technique.

L'analyse des profils de dissolution des substrats de saturation (partie I.A.2) couplée à la simulation des mouvements de convection dans le bain (partie I.D.5) a montré que l'inhomogénéité de dissolution est associée aux différentes boucles de convection dans le bain liquide. Celles-ci sont principalement dues au brassage électromagnétique du bain. L'épaisseur du graphite choisie n'est donc pas suffisante pour optimiser le couplage du champ électromagnétique. Une solution plus simple est de passer par un chauffage résistif. Sachant que techniquement, pour cet équipement particulier, il est impossible de changer de mode de chauffage, une autre solution est envisagée. La contribution électromagnétique sur les mouvements du liquide peut être réduite en ajoutant un écran magnétique entre le suscepteur et le creuset.

Différents flux de Si « parasites » dans la phase liquide ont été mis en évidence, dans la partie I.C. de ce chapitre, dont le flux de Si consommé par le graphite. Dans la gamme de températures étudiée pour le solvant Sn, la réactivité du bain avec le creuset n'est pas négligeable par rapport au flux de Si induit par l'évaporation. Plusieurs solutions techniques peuvent être envisagées dont un travail sur le dépôt pyrolytique suffisamment dense pour supprimer l'infiltration. En l'absence de tels travaux, l'EPLES du Si avec l'Sn nécessite de remplacer le creuset, en utilisant par exemple un creuset en nitrure de bore. Une autre solution consiste à changer plutôt le solvant. L'In dont la pression de vapeur est très élevée permet de travailler dans une gamme de température beaucoup plus faible pour l'EPLES du Si (< 1000°C). Cette solution peut fonctionner sous réserve de vérifier que la réactivité du bain avec le creuset est négligeable dans cette gamme de température avec ce solvant.

Ensuite, le transport de matière par différence de température entre le substrat de croissance et le point froid du bain peut être réduit en isolant la cavité. Mais ce flux parasite reste prédominant même lorsque les gradients thermiques sont optimisés. Ainsi le dispositif doit être ajusté pour que le substrat de croissance soit le point le plus froid du système.

Enfin, pendant la phase de refroidissement, dans le cas où le solvant n'est pas complètement évacué avant refroidissement, la croissance de Si est observée avec des inclusions de Sn dans la couche. Un système doit donc être mis en oeuvre pour permettre une meilleure séparation du solvant et de la couche épitaxiée, afin de s'assurer que les conditions de croissance sont bien isothermes et pour caractériser uniquement le Si cristallisé par EPLES.

L'ensemble de ces considérations a conduit au développement d'un nouveau dispositif expérimental présenté ci-après et chaque solution apportée est vérifiée dans les paragraphes suivants.

I.E.1 Dispositif et procédure expérimentaux

I.E.1.a Description

Dans les paragraphes précédents, la difficulté de faire croître des couches par EPLES, en l'absence d'optimisation de chaque élément du système de dépôt a été constatée. Parmi les pistes d'amélioration proposées précédemment, certaines ne sont pas réalisables dans le cadre de la thèse. En conséquence, un dispositif expérimental schématisé sur la figure IV.15 a) a été développé pour la compréhension du procédé d'EPLES et l'élaboration de couches minces sur des substrats circulaire d' $1,5 \text{ cm}^2$ dans un bain métallique de hauteur 5-6 mm. De cette manière, il est possible de valider une partie des solutions technologiques proposées. En revanche, ce nouveau dispositif n'a que peu d'intérêt pour le développement industriel de la technique puisque la saturation et la croissance sont réalisées sur le même substrat, rendant difficile le contrôle du dopage et les applications nécessitant une faible dissolution du substrat. Néanmoins, ce dispositif permet de se rapprocher au mieux des hypothèses postulées pour le développement du modèle analytique et il permet donc une meilleure compréhension et caractérisation des transferts de masse dans le système.

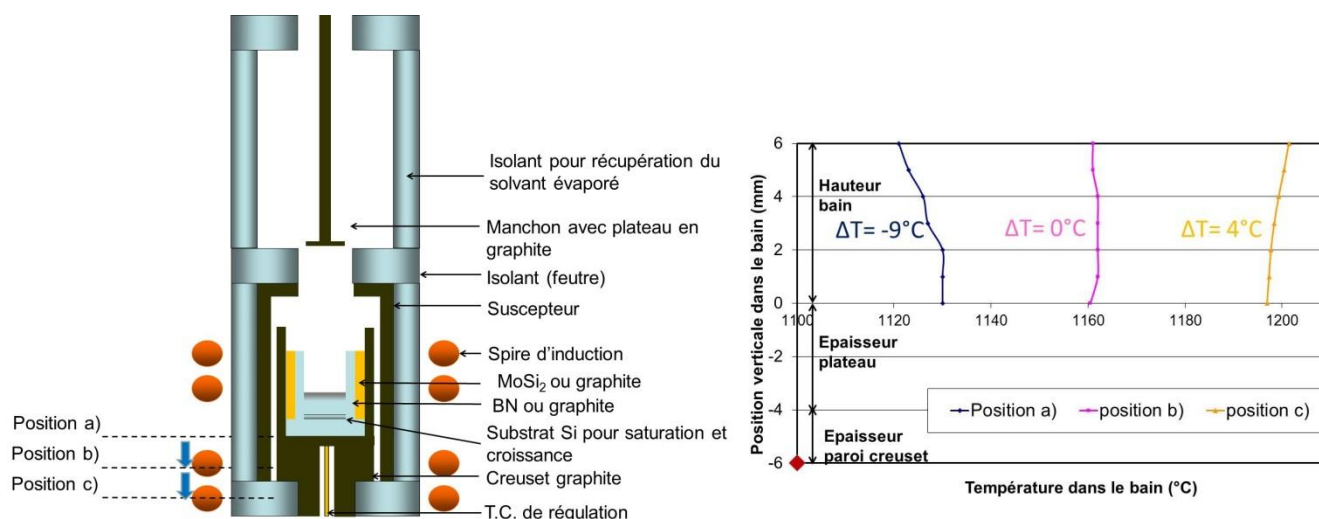


Figure IV.15: a) Schéma du dispositif expérimental pour les expériences de croissance Si par EPLES. b) Profils de température dans le bain pour différentes positions du creuset par rapport aux spires d'induction et pour une température de consigne de 1100°C . La position a) correspond à la représentation schématisée du dispositif. Les positions b) et c) sont décalées vers le bas d'1 cm et de 2 cm respectivement.

Tout d'abord, la surface libre du bain métallique est équivalente à la surface du substrat. La géométrie cylindrique du dispositif permet de considérer les flux de matière dans le bain et dans la phase gazeuse suivant une dimension. Il est également aisé de déterminer le flux expérimental d'évaporation par la mesure de perte de masse du système et la vitesse de croissance à partir de l'observation de la section transversale du substrat.

Ensuite, à partir de l'analyse des résultats sur la mise en œuvre du procédé EPLES dans la partie précédente, des modifications ont été apportées pour optimiser les conditions de saturation et de croissance.

Pour chaque manipulation, la position du creuset par rapport aux spires est ajustée afin d'avoir un gradient vertical positif suffisamment élevé pour assurer la stabilité de la croissance (Figure IV.15 b)). Dans cette configuration, le substrat est le point froid du système. Pour faciliter ce réglage, la partie basse du creuset n'est pas isolée et un écran thermique est ajouté (voir figure II.16 a) pour comparaison).

Pour les expériences de croissance avec l'Sn, un creuset en nitrure de bore est utilisé pour limiter la réactivité du bain avec le creuset. Malheureusement, ce choix se fait au détriment de la possibilité de contrôle de dopage des couches en raison de la contamination du bain en bore par le creuset (voir chapitre II, partie III.). L'option du creuset en graphite est conservée dans le cas des expériences de croissance avec l'In pour des températures inférieures à 1000°C dans le but de minimiser la formation de SiC, afin de pouvoir caractériser les propriétés électriques des couches réalisées par EPLES.

Pour optimiser le couplage du champ électromagnétique et tenter de supprimer la présence de boucles multiples liées à l'induction électromagnétique d'une part, et homogénéiser la température du bain d'autre part, le diamètre de la phase liquide a été divisé par 2 et un écran de 3 mm en MoSi₂ est utilisé et placé entre le suscepteur en graphite et le creuset BN en contact avec le bain. Dans le cas des expériences avec l'In, l'utilisation d'un écran en graphite est privilégiée.

Enfin, la gestion de la phase de refroidissement est réalisée en plongeant un plateau en graphite, fixé à un manchon mis en contact avec la surface du substrat afin d'éviter le dépôt de Si pendant la phase de refroidissement (Figure IV.16).

I.E.1.b Procédure expérimentale

Le principe du procédé et le profil de température standard utilisé sont détaillés sur les figures IV.15 et IV.16.

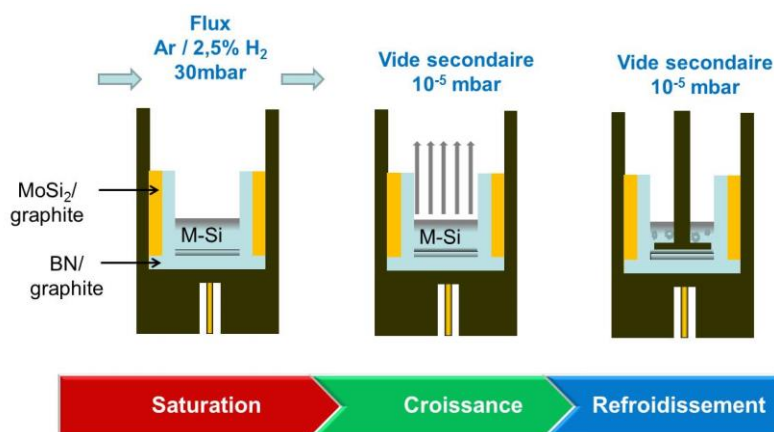


Figure IV.16: Schéma de principe décrivant les différentes étapes de la procédure expérimentale pour l'EPLES du Si: saturation du bain par le substrat à 30 mbar sous flux d'argon hydrogéné, croissance sous vide 10⁻⁵ mbar et refroidissement après introduction d'un plateau en graphite pour évacuer le solvant de la surface de la couche déposée.

Après avoir pesé les éléments du système et nettoyé les substrats et le solvant, le substrat de Si et le solvant sont introduits dans le creuset. Jusqu'à l'étape de croissance, la procédure est identique à celle utilisée pour le dispositif précédent (voir chapitre II, partie IV.B.2.). Avant l'étape de croissance, le bain est saturé sous flux d'argon hydrogéné ($\text{Ar}/\text{H}_2(2,5\%)$ BIP), jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique dans le bain soit atteint (temps de saturation: 1 à 2 h suivant les cas). La pression dans le four est maintenue à 30 mbar pour éviter l'évaporation du solvant pendant l'étape de saturation. L'enceinte est alors mise sous vide secondaire (10^{-5} mbar) et le cycle de croissance commence. Pendant l'étape de croissance, le solvant se condense sur les parois des différents feutres isolants.

Il est également possible de réaliser une croissance épitaxiale du Si par EPL avec ce dispositif, ce qui permet de valider le bâti et le dispositif expérimental, et de mener une étude comparative entre les techniques de dépôt d'EPL et d'EPLES. Le principe du procédé et le profil thermique sont identiques (Chapitre II, figure II.19) sauf pour l'étape de croissance où le bain est refroidi sous flux d'Ar hydrogénée à une vitesse de refroidissement de $0,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Il est à noter qu'il n'a pas été possible de réaliser des expériences avec le Cu en utilisant cette configuration d'étude. En effet, la solubilité du Si dans le Cu est très élevée, ce qui nécessite l'utilisation d'un substrat très épais. De plus, la température de fusion du Cu est très élevée et il n'est pas possible de séparer le substrat du bain par voie chimique.

I.E.2 Influence de l'écran magnétique MoSi_2 ou graphite

Sur la figure IV.17, les profils de dissolution de deux substrats Si (100) dans le cas d'un creuset en BN et un bain Sn-Si sont représentés (voir annexe C, partie II.2. pour la méthode) et démontrent l'influence positive de l'utilisation d'un écran magnétique sur l'homogénéité de dissolution. En effet, avec l'utilisation d'un écran en MoSi_2 , la dissolution n'est plus localisée au niveau des parois du creuset, le profil de dissolution est beaucoup plus homogène sur l'ensemble du substrat. Au niveau des parois, le substrat est moins dissous, ceci est certainement dû à la faible mouillabilité du bain avec le creuset dans cette zone (voir chapitre II, tableau II.8).

L'influence de l'épaisseur de l'écran en graphite (ou diamètre de la phase liquide) sur le profil de dissolution des substrats est également étudiée avec un bain In-Si. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.18 et montrent qu'il faut une paroi de 13 mm pour avoir un couplage optimal du champ magnétique et donc un profil homogène de dissolution. Au centre de l'échantillon, la dissolution est moins prononcée. Ceci peut être lié à une désoxydation partielle du substrat au début du procédé ou à l'apport en soluté au centre du bain par les mouvements de convections. En effet, le chauffage étant latéral, les mouvements sont ascendants au niveau des parois et descendants au centre du bain, ce qui augmente localement la concentration en Si au centre de l'échantillon (Chapitre III, partie II.B.1.)

L'utilisation d'un écran en MoSi_2 ou d'un creuset en graphite plus épais (≥ 13 mm) permet donc de réduire significativement la contribution du champ électromagnétique sur les

mouvements de convection dans le bain. Cette solution est mise en application pour les expériences de croissance par la suite. Ces résultats prouvent que la convection dans le bain est impliquée dans l'homogénéité du phénomène physique en cours, ici, la dissolution.

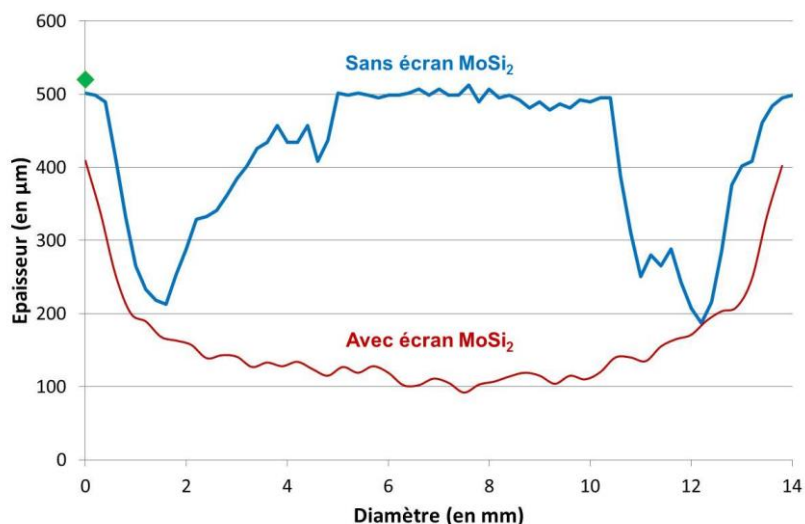


Figure IV.17 : Influence de l'écran MoSi_2 sur le profil de dissolution déterminé à partir de l'observation au MEB de la coupe transversale de substrats Si d'orientation (100) dans le cas d'un creuset en nitrure de bore et d'un bain Sn-Si : profil de dissolution à 1040°C sans utilisation d'un écran magnétique (en bleu) et profil de dissolution à 1117°C avec utilisation d'un écran magnétique MoSi_2 .

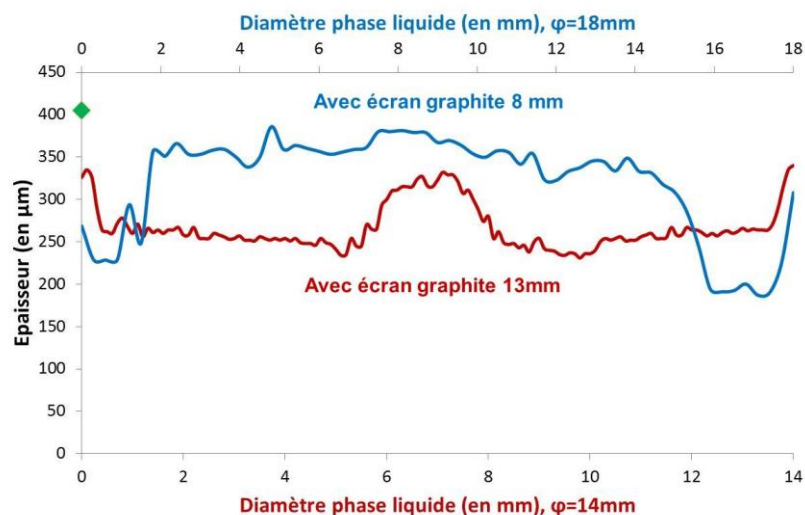


Figure IV.18 : Influence de l'épaisseur de l'écran en graphite sur le profil de dissolution déterminé à partir de l'observation au MEB de la coupe transversale de substrats d'orientation (111) dans le cas d'un creuset en graphite et d'un bain In-Si : profil de dissolution à 981°C avec une paroi graphite de 8 mm (en bleu) et profil de dissolution à 1000°C avec une paroi graphite de 13 mm (en rouge).

I.E.3 Influence de la phase de refroidissement sur la croissance

La gestion de la phase de refroidissement est très importante pour la caractérisation de la cinétique de croissance en EPLES. En effet, il faut pouvoir caractériser une couche de Si déposée uniquement pendant la phase d'évaporation du solvant pour pouvoir corréler épaisseurs et cinétique de dépôt. Le système conçu pour éviter tout dépôt pendant le refroidissement du bain (décrits au paragraphe I.E.1.b) de ce chapitre) a donc été testé. Le manchon et le plateau en graphite plongés dans le bain Sn-Si pendant la phase de refroidissement, le creuset en nitrure de bore et le substrat de Si, sont photographiés sur la figure IV.19. Dans la procédure expérimentale classique, le manchon est complètement retiré de la phase liquide vers 300°C avant la solidification du bain métallique. Dans cette expérience, il est soulevé de quelques millimètres au-dessus du substrat, si bien qu'il se retrouve piégé pendant la solidification du bain. Une attaque chimique partielle du solvant à l'eau régale montre que le Si a cristallisé principalement au-dessus du plateau, ce qui démontre l'efficacité du manchon pour la gestion de la phase de refroidissement.

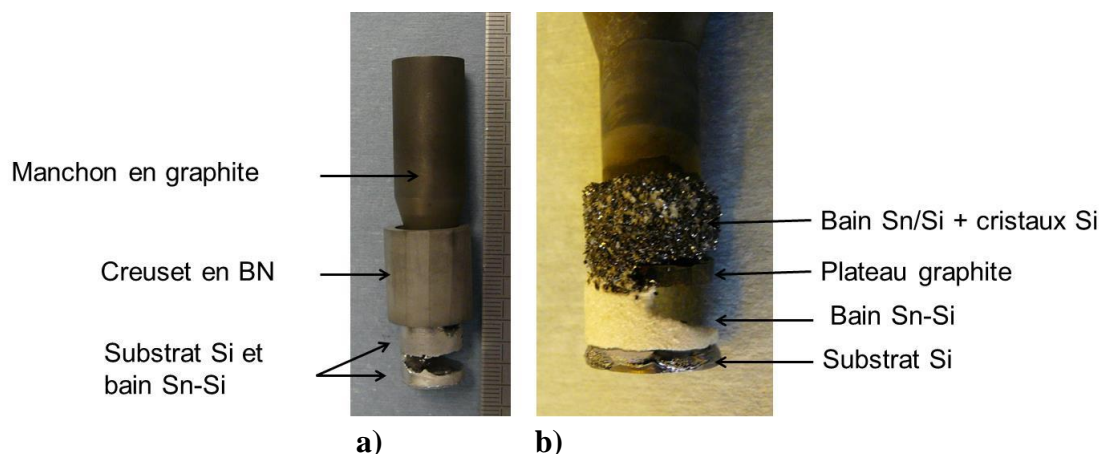
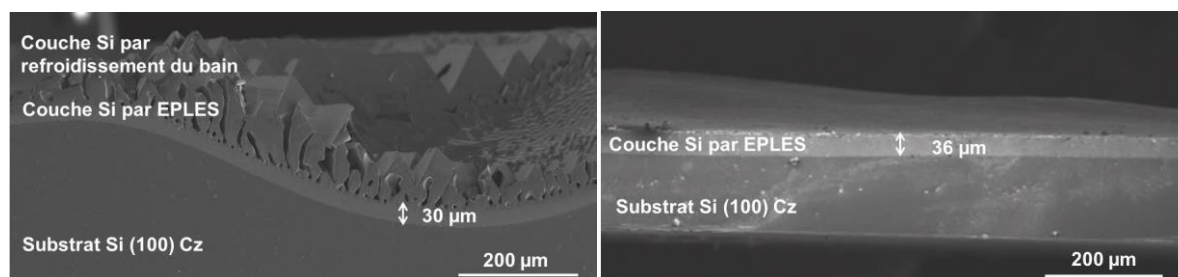


Figure IV.19 : Photographie du système après un cycle de croissance : substrat/bain Sn-Si/creuset/manchon avant a) et après b) attaque à l'eau régale. Suite à la phase de croissance, le manchon et son plateau en graphite sont mis en contact avec le substrat puis le manchon est soulevé au dessus du substrat vers 300°C. Le Si a cristallisé au dessus du plateau en graphite pendant la phase de refroidissement.

Les figures IV.20 et IV.21 montrent, en coupe transversale le profil de couches épitaxiées réalisées par EPLES avec et sans gestion de la phase de refroidissement avec un bain Sn-Si sur substrat (100) et un bain In-Si sur substrat (111). L'interface substrat-couche épitaxiée est rendue visible au MEB suite au clivage des échantillons et révélations des défauts cristallins sur la tranche par une attaque chimique Wright (30 à 45s) (voir Annexe C, partie II.2.). Lorsque l'on plonge le manchon et le plateau pendant le refroidissement du bain, la couche de Si déposée par EPLES est continue et homogène. Dans le cas contraire, une seconde couche se dépose pendant le refroidissement du bain. Cette couche est très irrégulière, de nombreuses inclusions y sont présentes et la croissance est facettée (formation de pyramides, Figure IV.20 a)). En condition de refroidissement, la vitesse de croissance est

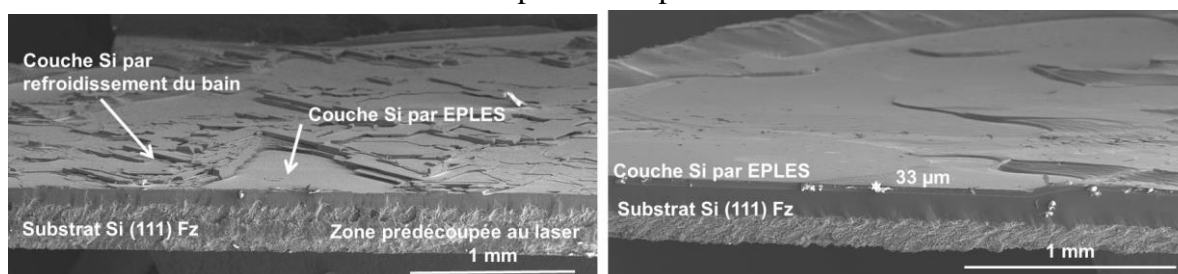
trop rapide (14 min suffisent pour atteindre le point de fusion de l'Sn) et le gradient vertical trop faible pour assurer une croissance stable, ce qui explique cette morphologie.



a)

b)

Figure IV.20 : Observation de la section transversale après attaque Wright (45 s) de deux substrats de Si (100) suite au procédé d'EPLES avec l'Sn: a) T°C de croissance 1140°C, 4 h et pas de gestion de la phase de refroidissement, b) T°C de croissance 1117°C, 5 h et insertion du manchon en contact avec le substrat pendant la phase de refroidissement.



a)

b)

Figure IV.21 : Observation de la section transversale après attaque Wright (45 s) de deux substrats de Si (111) suite au procédé d'EPLES avec l'In : a) T°C de croissance 981°C, 1,66 h et pas de gestion de la phase de refroidissement, b) T°C de croissance 961°C, 4 h et insertion du manchon en contact avec le substrat pendant la phase de refroidissement.

Sur substrat (111), avec un bain Sn-Si sans gestion de la phase de refroidissement (Figure IV.21)), des marches de croissances macroscopiques se forment et correspondent au mécanisme de croissance « step bunching » (voir chapitre I, partie II.C.2.). Dans ce mécanisme, la vitesse de croissance latérale des marches diminue lorsque la hauteur des marches augmente et la probabilité d'incorporer un atome, une impureté ou un dopant dans le creux des marches est plus élevée que sur la surface des marches [BAUSER94]. La concentration en impuretés augmente et la concentration en soluté s'appauvrit. En conséquence, les inclusions de solvant Sn se présentent sous la forme de sillons (Figure IV.22). De plus, concernant la chimie des zones d'inclusions d'Sn dans l'échantillon IV.22, les analyses EDX montrent une concentration élevée d'azote dans l'Sn. Cependant, la présence de précipités de Si_3N_4 dans les inclusions de bain ou dans la couche n'a pas été mise en évidence.

Suite à ces observations, la question de précipités de SiC dans la couche épitaxiée dans le cas des expériences de croissance en creuset graphite s'est également posée, mais aucun précipité SiC n'a été révélé. Le comportement du carbone pendant l'EPL du Si avec un solvant Sn a été étudié par Kozhitov et Burov [KOZHITOV88]. Ils démontrent qu'aucune

inclusion de SiC ne peut se former dans la couche épitaxiée pour des températures de procédé inférieures à 1200°C.

L'utilisation d'un manchon en graphite pendant la phase de refroidissement permet donc d'éviter la croissance de Si par refroidissement et d'assurer la croissance d'une couche épitaxiée réalisée uniquement par EPLES en condition isotherme.

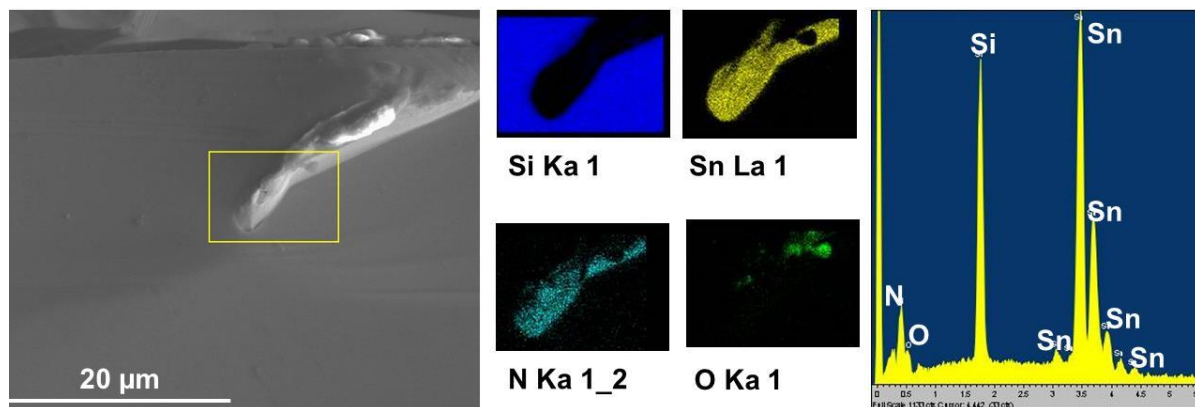


Figure IV.22: Image MEB de la section transversale d'un substrat Si (111), T°C de croissance 1140°C, 4 h, suite au procédé EPLES avec l'Sn sans gestion de la phase de refroidissement: observation d'une cavité débouchant à la surface et analyse chimique par EDX du bain piégé.

II Cinétique de croissance et caractérisation des couches épitaxiées de Si par EPLES

Dans cette partie, les résultats de croissance de Si en couches minces par la technique EPLES sont présentés dans le cas d'un solvant Sn et In. Les expériences de croissance sont réalisées avec le nouveau dispositif expérimental suite à la validation des étapes de saturation, de croissance et de refroidissement du paragraphe I.E précédent.

Dans ces conditions plus optimales, les résultats montrant l'influence des paramètres tels que la pression, la température ou la géométrie de la cavité sur la cinétique d'évaporation sont d'abord présentés. Puis l'influence de la température, du solvant et de l'orientation cristalline du substrat sur la cinétique de croissance est étudiée. Les morphologies ainsi que la qualité cristalline des couches de Si déposées sont discutées en fonction de ces paramètres de croissance. Par la suite, les couches de Si déposées par EPLES et par EPL seront confrontées. Les propriétés électriques des couches épitaxiées sont présentées et corrélées aux morphologies observées. Pour finir, les résultats de croissance sur substrat multicristallin sont présentés en focalisant la discussion sur l'influence de la préparation de surface du substrat, de l'orientation cristalline des grains et de la présence de défauts plans, linéaires ou en trois dimensions sur la croissance de la couche épitaxiée.

II.A Cinétique d'évaporation du solvant

Dans cette partie, la cinétique d'évaporation est étudiée, dans le cas de Sn pur, indépendamment de la cinétique de croissance, afin de valider les équations déterminées au chapitre III. La densité de flux d'évaporation est mesurée en régime moléculaire libre et en régime de diffusion pure. De plus, les hypothèses émises concernant l'influence de la paroi froide et la géométrie de la cavité sur la densité de flux d'évaporation doivent être vérifiées.

II.A.1 Influence de la géométrie du dispositif sur le flux d'évaporation

Les expériences de croissance ont lieu dans une cavité qui dispose d'un orifice qui laisse s'échapper le flux de métal évaporé. Pour étudier l'influence de cette cavité et de l'orifice effusif sur la limitation du flux d'évaporation, les densités de flux d'évaporation théorique et expérimentale sont comparées. La densité de flux d'Sn expérimentale est évaluée à partir de la mesure de perte de masse d'Sn à la fin du procédé (voir méthode annexe C, partie II.1.). La densité de flux d'Sn évaporé théorique est déterminée à partir de la mesure de la température au niveau de la surface libre du bain et suivant l'équation III.13 du chapitre III.

Le plan d'expérience mis en place fait varier la distance de la paroi froide de 36 à 46 mm, ainsi que le diamètre de la surface d'évaporation (14 et 30 mm) dans le cas d'un bain centré par rapport aux spires. La figure IV.23 présente une vue schématique de l'ensemble des essais et le tableau IV.3 fournit les résultats en termes de flux d'Sn évaporé. La consigne de température est restée inchangée pendant ces expériences mais, en raison de la modification

physique de la cavité expérimentale, de légères variations ont été observées lors des mesures de calibration de température. La distance de la surface de condensation, le gradient de température dans la phase liquide et la température de la paroi froide sont donc reportés pour chaque dispositif sur la figure IV.23.

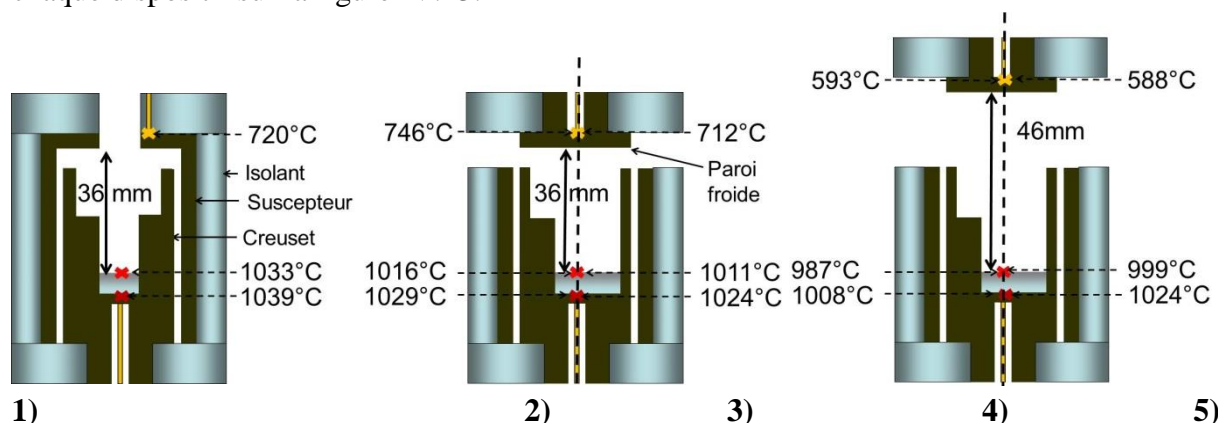


Figure IV.23: Schéma des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier l'influence de la géométrie de la cavité sur la densité de flux d'évaporation du Sn pur. Pour chaque dispositif, le bain est centré par rapport aux spires. Le gradient vertical dans la phase liquide est négatif.

Config.	m_{Sn} évaporé (g)	J théorique ^a (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	J expérimental ^b (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	Rapport $J_{\text{th}}/J_{\text{exp}}$	% mSn évaporé paroi froide et/ou isolant
1	0,0767	4,86 +/- 0,26 x 10 ⁻⁴	2,91 +/- 0,13 x 10 ⁻⁴	1,67	57
2	0,0426	3,46 +/- 0,20 x 10 ⁻⁴	1,62 +/- 0,08 x 10 ⁻⁴	2,13	92
3	0,2185	3,12 +/- 0,18 x 10 ⁻⁴	1,81 +/- 0,08 x 10 ⁻⁴	1,72	92
4	0,0446	1,89 +/- 0,12 x 10 ⁻⁴	1,69 +/- 0,08 x 10 ⁻⁴	1,12	57
5	0,2702	2,43 +/- 0,14 x 10 ⁻⁴	2,23 +/- 0,10 x 10 ⁻⁴	1,09	64

Tableau IV.3: Valeurs de densités de flux d'évaporation théorique et expérimentale et mesures de masse Sn évaporé et récupéré sur la paroi froide et/ou sur l'isolant des dispositifs : Température de consigne 1000°C, durée du palier 4 h, P_{enceinte} de 4 10⁻⁵ mbar (^a équation III.13, chapitre III, ^b équation C.1, annexe C).

Les gradients verticaux dans la phase liquide et la phase gazeuse sont négatifs. Les essais d'évaporation sont réalisés à 1000°C (température de consigne), pendant 4 h sous vide secondaire (4 10⁻⁵ mbar), condition pour laquelle le régime d'écoulement devrait être moléculaire libre (voir chapitre III, partie II.A.1).

La configuration 1) de la figure IV.23 est proche de celle utilisée pour les expériences de croissance (Figure IV.15), la cavité dispose d'un orifice de 20 mm dans la partie haute du suscepteur et de l'isolant. Dans cette configuration, le flux d'évaporation de Sn est limité par la géométrie du dispositif. En effet, le calcul de conductance de la cavité effectué dans le chapitre III (partie II.A.2.d)) prédit que pour cette géométrie, en particulier, la densité de flux d'évaporation est limitée d'un facteur 2,5. Expérimentalement, le rapport entre la densité de

flux théorique (déterminée par l'équation III.13) et la densité de flux expérimentale est d'1,7, en accord avec le modèle de conductance. Concernant l'Sn évaporé, seulement 57% est récupéré sur les parois de l'isolant après condensation, ce qui a conduit à placer un second feutre au dessus du premier pour les expériences de croissance (figure IV.15) où la quasi-totalité du solvant évaporé est récupéré sur les parois.

Pour les configurations 2), 3), 4) et 5), la partie haute du susceptible et de l'isolant est complètement ouverte et une surface de condensation, dont la hauteur peut être ajustée, est mise en place au dessus du bain.

Les essais 2 et 3, avec une surface de condensation placée à 36 mm de la surface libre, montrent que le dispositif d'évaporation est limitant. Le rapport des densités de flux d'évaporation théorique et expérimentale est de 2,13 et 1,72 suivant le diamètre de 14 et 30 mm, respectivement. La température de la paroi froide est suffisamment faible pour ne pas intervenir dans l'expression de la densité de flux d'évaporation (chapitre III, figure III.5). Le diamètre du creuset semble avoir une influence notable, mais il est difficile de préciser si cela vient de la conductance du creuset ou de la forme de la surface d'évaporation (angle non mouillant Sn sur graphite). Ensuite, ce dispositif permet de récupérer 92% de l'Sn évaporé sur la paroi froide, mais le gradient thermique vertical négatif dans le bain liquide a doublé ($-20^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$) par rapport à la configuration 1). Ceci est *a priori* défavorable pour les conditions de croissance.

Pour les essais 4) et 5), la surface de condensation a été élevée d'1 cm par rapport aux essais 2) et 3), et, dans cette configuration, la densité de flux expérimentale coïncide avec la densité de flux théorique quel que soit le diamètre du creuset. Le flux d'évaporation de l'Sn n'est donc pas limité par la géométrie de la cavité. En revanche, seulement 60% de l'Sn est récupéré avec ce dispositif. De plus, le gradient vertical négatif a augmenté d'un facteur 4 ($-40^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$) par rapport à la configuration 1). En effet, en éloignant la surface de condensation, une partie plus importante du système (bain, creuset et susceptible) est en regard avec les parois du four, et les pertes par rayonnement sont plus importantes. Avec cette configuration, il est très difficile d'atteindre un gradient vertical positif, même en ajustant la position du creuset par rapport aux spires. Ainsi, cette configuration n'est utilisée, dans le paragraphe suivant, que pour évaluer la cinétique d'évaporation dans des conditions idéales où le flux théorique et le flux expérimental d'Sn coïncident.

Ces expériences démontrent bien que la géométrie du dispositif peut limiter le flux d'évaporation de Sn et peut avoir une influence très importante sur le gradient vertical dans la phase liquide. D'autre part, ces essais permettent de vérifier que le vide secondaire atteint dans l'enceinte du four est suffisant pour supposer un régime moléculaire libre et appliquer la loi de Langmuir.

II.A.2 Influence de la température et de la pression

Pour déterminer l'influence de la température et de la pression sur la cinétique d'évaporation, le plan d'expérience mis en place fait varier la température à l'interface liquide-gaz, T_{LV} , de 966 à 1148°C et la pression de $4 \cdot 10^{-5}$ à 2 mbar. Le tableau IV.4 reporte les essais réalisés avec ces variations de conditions expérimentales dans la configuration 5) précédente, avec une surface de condensation en feutre plus large pour récupérer une quantité

plus importante de l'Sn évaporé. Les résultats exprimés en termes de densité flux théorique et de densité de flux expérimentale permettent de vérifier la validité de l'équation III.13 en régime moléculaire libre pour une pression dans l'enceinte de 4×10^{-5} mbar et de l'équation III.31 en régime diffusif pour des pressions dans l'enceinte comprises entre 1 et 10 mbar.

Les valeurs des densités de flux expérimentales, sous vide secondaire, sont donc en adéquation avec les valeurs estimées par la loi de Langmuir sur toute la gamme de températures étudiée. La densité de flux d'évaporation expérimentale en fonction de $1/RT$ a été tracée sur la figure IV.24. La pente de cette droite permet d'accéder à l'énergie de vaporisation de l'Sn, soit 279 kJ.mol^{-1} , valeur en accord avec la littérature (293 kJ.mol^{-1} [KUBASCHEWSKI64], 285 kJ.mol^{-1} [GEIGER87]).

L'influence de la présence d'un gaz incondensable ($\text{Ar}/2,5\% \text{ H}_2$) sur le transport de l'Sn dans la phase gazeuse est également étudiée. Les valeurs des densités de flux expérimentales, sous Ar compris entre 1 et 10 mbar, sont également en accord avec les valeurs théoriques déterminées dans le cas d'un transport purement diffusif. La variation de la densité de flux en fonction de la pression a été tracée à 1149°C sur la figure IV.25, pour les deux régimes d'écoulement étudiés.

Température $T_{L/V}$	Pression (mbar)	J théorique $T_{L/V}$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	J expérimental ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Rapport J_{th}/J_{exp}	% mSn évaporé paroi froide et/ou isolant
966	4×10^{-5}	$1,19 \pm 0,10 \times 10^{-4}$	$1,19 \pm 0,06 \times 10^{-4}$	1	88
1003		$2,65 \pm 0,14 \times 10^{-4}$	$2,65 \pm 0,17 \times 10^{-4}$	1	80
1055		$7,45 \pm 0,40 \times 10^{-4}$	$7,29 \pm 0,34 \times 10^{-4}$	1,02	86
1104		$1,87 \pm 0,10 \times 10^{-3}$	$1,68 \pm 0,08 \times 10^{-3}$	1,1	83
1148		$3,91 \pm 0,20 \times 10^{-3}$	$3,59 \pm 0,17 \times 10^{-3}$	1,09	79
1149	1 (flux 0,25 std.l.min ⁻¹)	$1,22 \pm 0,06 \times 10^{-4}$	$1,13 \pm 0,05 \times 10^{-4}$	1,08	52
1149	2 (flux 0,25 std.l.min ⁻¹)	$6,20 \pm 0,4 \times 10^{-5}$	$5,86 \pm 0,26 \times 10^{-5}$	1,06	52
1148	2 (gaz stagnant)	$6,20 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	$5,71 \pm 0,26 \times 10^{-6}$	1,09	39

Tableau IV.4 : Valeurs des densités de flux d'évaporation théorique et expérimentale et mesures de masse de l'Sn récupéré sur la paroi froide du dispositif, pour différentes conditions de température en surface du bain et de pression dans l'enceinte.

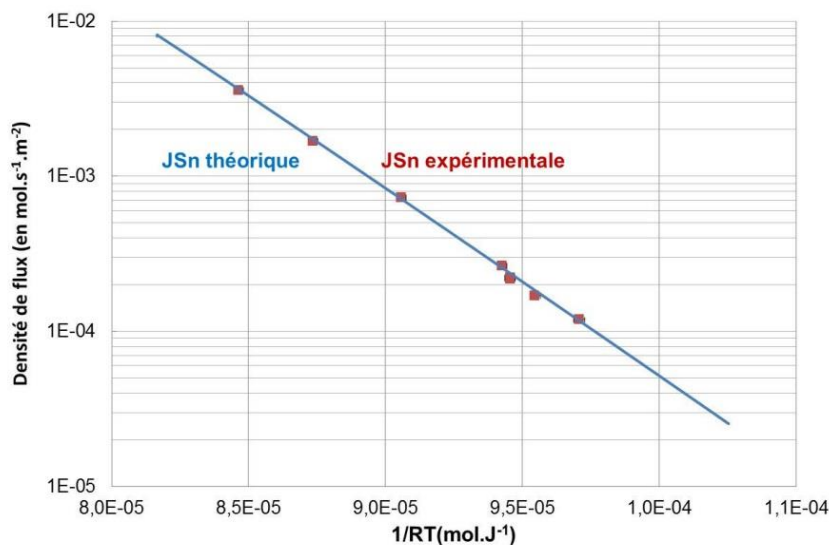


Figure IV.24: Variation de la densité de flux d'évaporation de l'Sn théorique et expérimentale en fonction de $1/RT$, sous vide secondaire ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar).

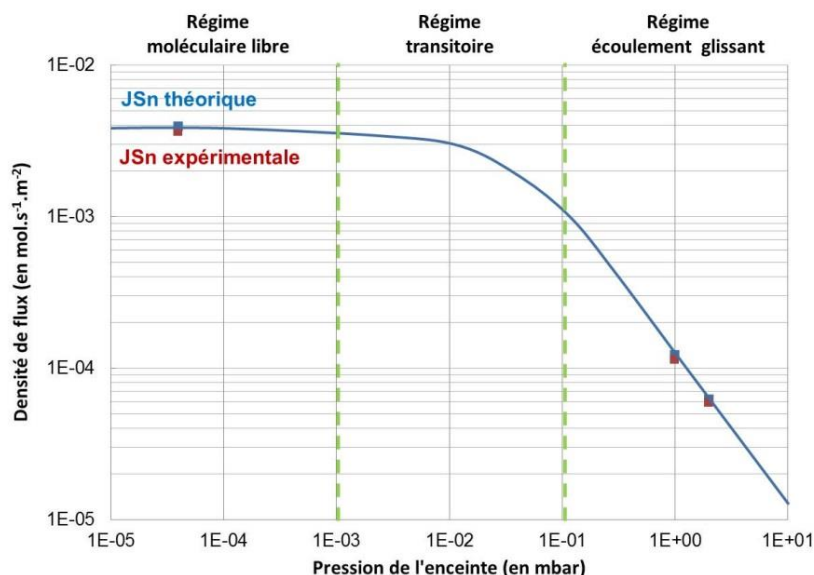


Figure IV.25: Variation de la densité de flux d'évaporation de l'Sn en fonction de la pression à 1149°C .

II.B Croissance par EPLES

Dans cette partie, les cinétiques d'évaporation du solvant et de croissance du Si par EPLES sont étudiées, dans le cas de bains Sn-Si ou In-Si sous vide secondaire uniquement. La morphologie des couches ainsi que la qualité structurale des couches élaborées sont étudiées en fonction du solvant, de la température du bain et de l'orientation cristalline du substrat. Les techniques EPL et EPLES sont également comparées en s'appuyant sur la cinétique de croissance, la qualité cristalline des couches épitaxiées et leurs propriétés électriques.

II.B.1 Cinétique d'évaporation et de croissance

En EPLES, l'épaisseur de la couche épitaxiée est fonction de la durée de croissance et de la vitesse d'évaporation du solvant liée aux conditions de température du bain et de pression dans l'enceinte. Elle augmente linéairement avec le temps de croissance, tant que le bain est saturé en Si. Dans le tableau suivant, les principales expériences visant à vérifier la cinétique d'évaporation sous vide secondaire et la cinétique de croissance sont réunies afin de valider le modèle analytique développé au chapitre III. Mis à part quelques expériences, le temps de croissance est choisi pour faire croître une couche épitaxiée d'épaisseur comprise entre 20 et 40 μm .

Dans un premier temps, la densité de flux d'évaporation est estimée à partir de la perte de masse du système pour chacune des expériences. Les résultats montrent que la densité de flux d'évaporation expérimentale sous vide secondaire est conforme aux prédictions pour chacun des solvants étudiés (Figure IV.26). Cependant, la cavité et l'orifice d'effusion utilisés pour ces expériences auraient dû limiter le flux d'évaporation avec un rapport $J_{\text{th}}/J_{\text{exp}}$ proche d'1,7 d'après l'étude précédente (voir configuration 1), Figure IV.23). Or ce rapport est compris entre 1,1 et 1,3 pour l'ensemble des expériences dans cette configuration expérimentale. Celle-ci présente quelques écarts de conception par rapport à la configuration 1) étudiée précédemment, qui peuvent jouer sur la conductance de la cavité. En effet, la présence d'un plateau (1 cm) au fond du creuset surélève la position du bain dans la cavité, diminuant de ce fait la distance entre la surface libre et les parois de condensation. D'autre part, la position du creuset par rapport aux spires est plus basse (ajustement pour avoir un gradient de température positif dans le bain) ; ce qui modifie complètement le profil de température dans la cavité.

Solvant	orientation Si	T°C bain (°C)	temps saturation (h)	temps croissance (h)	J exp (mol/m ² /s)	E exp (μm)	V _{LS exp} ($\mu\text{m}/\text{h}$)
Sn	(100) Cz	1117	1	5	$1,70 \times 10^{-3}$	36 +/- 5	7 +/-1
Sn	(100) germe Cz non poli	1170	1	4	$5,00 \times 10^{-3}$	92 +/- 33	23+/-8
Sn	(100) germe Cz non poli	1186	1	4	$6,10 \times 10^{-3}$	126 +/-45	32+/-12
In	(111) FZ	961	1	3	$1,81 \times 10^{-2}$	33 +/-6	11+/-2
In	(111) FZ	981	1	1,66	$2,52 \times 10^{-2}$	36 +/-7	22+/-5
In	(111) FZ	1004	2	1,5	$3,70 \times 10^{-2}$	17 +/-4	11+/-3

Tableau IV.5 : Principaux paramètres des expériences réalisées pour la vérification du modèle cinétique d'évaporation et de croissance, sous vide secondaire ($P = 10^{-5}$ mbar), pour différents solvants en EPLES. Dans le cas de l'Sn, le contenant est en BN et l'écran magnétique en MoSi₂. Pour l'In, le contenant et l'écran magnétique sont en graphite.

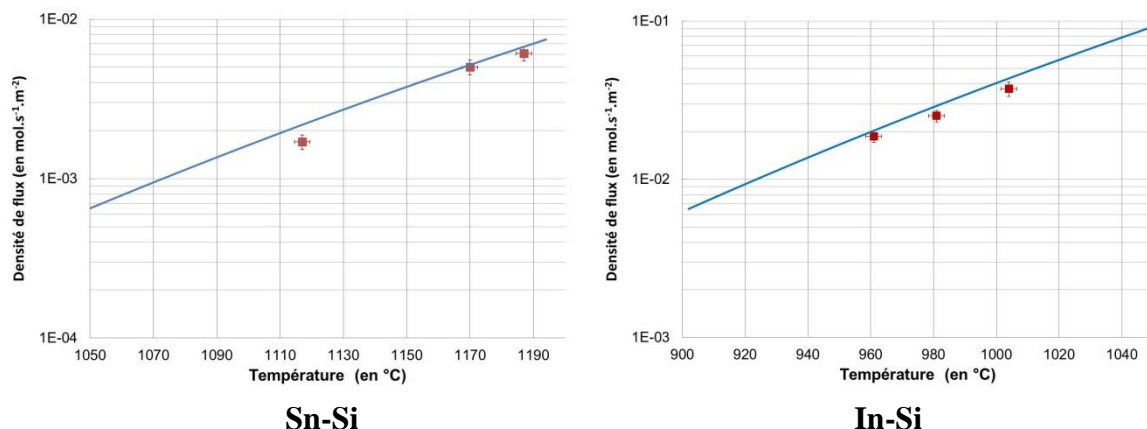


Figure IV.26 : Variation de la densité de flux d'évaporation théorique (trait bleu) et expérimentale (marqueurs rouges) en fonction de la température du bain pour les solvants Sn-Si et In-Si.

En caractérisant la section transversale de chaque échantillon, l'épaisseur moyenne des couches épitaxiées est déterminée; et on en déduit la vitesse de croissance (la méthode de caractérisation est reportée dans l'annexe C, partie II.2.). Les résultats de la figure IV.27 montrent que les vitesses de croissance expérimentales sont en adéquation avec le modèle cinétique de croissance dans la gamme de température de 1100 à 1200°C pour l'Sn et dans la gamme de température de 960 à 980°C pour l'In. L'incertitude relative sur l'épaisseur de couche épitaxiée est plus importante pour les expériences de croissance avec les germes monocristallins Si-Cz d'orientation (100) avec le solvant Sn du fait que la surface de ces échantillons n'est pas polie miroir contrairement aux cas des substrats Si-Cz (100) et Si-Fz (111) polis avec les solvants Sn et In.

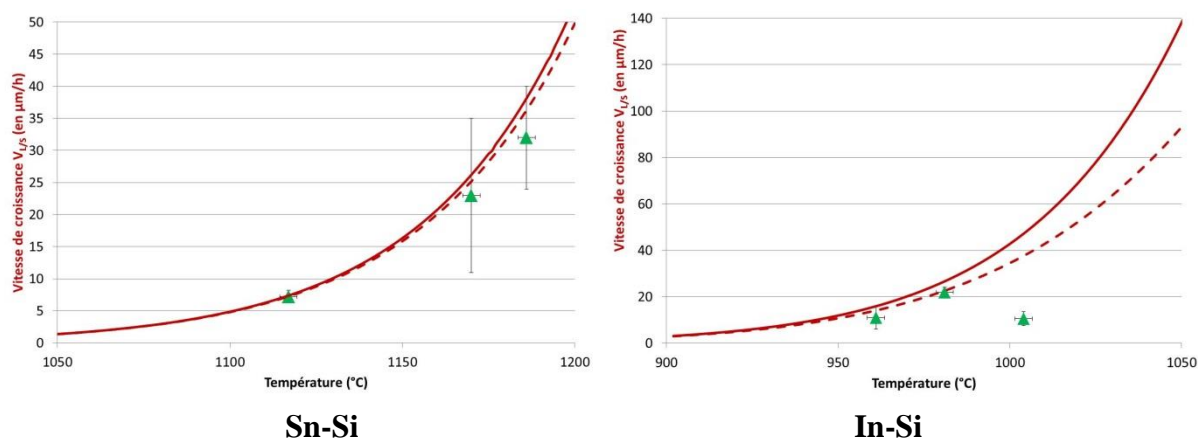


Figure IV.27 : Variation de la vitesse de croissance théorique $V_{L/S}$ (rouge) en régime convecto-diffusif (trait plein) et en régime diffusif pur (trait pointillé) et valeurs des vitesses expérimentales (marqueurs vert) en fonction de la température du bain pour les solvants Sn-Si et In-Si.

Ensuite, dans le cas des expériences de croissance avec le bain In-Si, la vitesse de croissance n'est pas en accord avec la vitesse de croissance théorique sur toute la gamme de

températures étudiée. En effet à 1000°C, il y a un facteur 4 entre les vitesses de croissance théorique et expérimentale. La caractérisation de la coupe transversale du contenant en graphite est présentée sur la figure IV.28. Elle démontre que le Si réagit avec le creuset en surface par la formation de SiC. En revanche, le bain ne s'infiltré pas dans le creuset à cette température. Il est donc possible que la consommation du Si par un creuset en graphite ne soit pas négligeable au-delà de 1000°C dans le cas d'un bain In-Si et le choix d'un creuset de nature différente s'impose (BN par exemple ou quartz). D'autre part, des cristaux de Si ont également germé sur le creuset pendant la phase de croissance et peuvent également expliquer l'écart entre les vitesses de croissance théorique et expérimentale. Cette germination hétérogène sur le creuset pourrait être la conséquence d'une surfusion constitutionnelle de la phase liquide. En effet, le gradient expérimental ajusté à l'interface solide-liquide n'était que de 10°C.cm⁻¹ pour cet essai, alors que le critère de surfusion, calculé au chapitre III, indique qu'il faut imposer un gradient de températures minimal à l'interface solide-liquide de 20°C.cm⁻¹ à 1000°C pour un bain In-Si (voir tableau III.9).

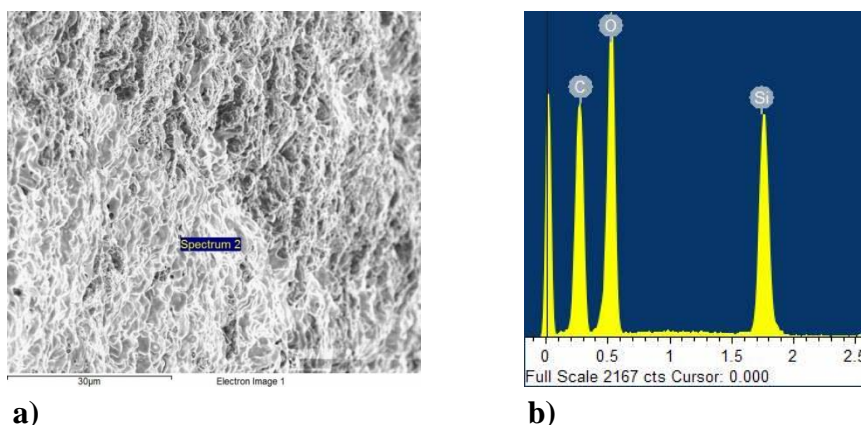


Figure IV.28 : a) observation MEB de la surface du creuset en contact avec le bain d'In saturé en Si à 1004°C pendant 3,5 h, révélant une réaction de surface sans infiltration. b) caractérisation EDX de la zone « spectrum 2 ».

Par ailleurs, la vitesse de croissance du Si est de 22 μm/h à 982°C avec un bain In-Si. Une vitesse comparable peut être atteinte avec un bain Sn-Si, mais la température du bain doit être beaucoup plus élevée : 1170°C.

A titre de comparaison avec l'EPL, en se plaçant à une température du bain initiale de 1050°C et une vitesse de refroidissement standard de 0,5°C.min⁻¹, la vitesse de croissance est de 30 μm/h pour avec un bain Sn-Si et de 15 μm/h pour un bain In-Si [KRAIEM05]. Ainsi, en se basant uniquement sur le critère de cinétique et de température du bain, la croissance du Si en couches minces par EPL avec un bain Sn-Si semble plus intéressante par rapport à une croissance par EPLES. En revanche, dans le cas d'un bain In-Si, la croissance du Si par EPLES reste attractive, elle permet d'obtenir des vitesses de croissance équivalentes à celles obtenues en EPL pour des températures de bain constantes et plus faibles. De plus, d'après le modèle, il est possible d'atteindre des vitesses de croissance bien supérieures en EPLES, avec une forte sursaturation du bain (~100 μm à 1050°C). De telles vitesses ne pourront être effectives qu'à condition de choisir le bon creuset pour éviter le problème de réactivité et

vérifier que la diffusion des atomes en surface du substrat (cinétique de surface) ne limite pas le flux de croissance.

Ce dernier point n'a pas été mis en évidence dans le cadre de cette thèse. En effet, dans le cas du bain Sn-Si, les vitesses de croissance sont faibles dans la gamme de températures étudiée (1050-1200°C) et la vitesse de croissance est contrôlée uniquement par la vitesse d'évaporation du solvant. Dans le cas, du bain In-Si, la vitesse de croissance est limitée par le transfert de masse dans la phase liquide sur la gamme de température étudiée d'après le modèle cinétique (chapitre III) et ceci est vérifié expérimentalement au moins jusqu'à 982°C. Aucune conclusion ne peut être faite concernant l'influence de la cinétique de surface sur la cinétique de croissance au-dessus de cette température.

II.B.2 Morphologie et évaluation de la qualité cristalline

II.B.2.a Influence du solvant, de la température et de l'orientation cristalline en EPLES

La morphologie et l'aspect de surface des couches épitaxiées sont analysés, afin de déterminer le mode de croissance et d'étudier l'influence du solvant, de la température et de l'orientation cristalline.

Sur substrat Si (111) avec un bain In-Si à 961°C, avec une vitesse de croissance de 11 $\mu\text{m/h}$ (Figure IV.29 a)), les couches sont continues et relativement homogènes avec la formation et la propagation de marches de croissance à la surface du substrat sur des distances comprises entre 30 et 60 μm caractéristique du mode de croissance Frank-Van der Merwe (FVM) (chapitre I, partie II.C.2.). Avec l'augmentation de la température, la distance inter-marches augmente sur substrat (111), supérieures à 100 μm (Figure IV.30 b)).

Sur substrat Si (100) avec un bain In-Si, avec une vitesse de croissance de 11 $\mu\text{m/h}$, l'épitaxie du Si par EPLES est hétérogène avec des zones où la croissance est continue et homogène et d'autres zones où des pyramides apparaissent en surface avec une distribution aléatoire (Figure IV.29 b)). Cette croissance est caractéristique d'une croissance facettée suivant les plans les plus stables (111) à l'interface solide-liquide. D'autre part, la dissolution sur substrat Si (100) est plus inhomogène par rapport à la dissolution sur substrat Si (111), ce qui joue également sur l'homogénéité finale des couches épitaxiées. L'incertitude relative sur l'épaisseur de la couche mesurée est de 18% sur substrat Si (111) alors qu'elle est de 35% sur substrat Si (100).

La morphologie sur substrat (100) peut s'expliquer par la sursaturation élevée induite par l'évaporation de l'In. En effet, d'après le modèle analytique, la sursaturation relative calculée à 950°C est proche de 100% (voir tableau III.9, chapitre III). Or d'après Weber et al., la croissance est d'autant plus homogène que l'on se situe dans des conditions de croissance de faible sursaturation du bain (faibles vitesses de refroidissement du bain en EPL) et/ou de températures de croissance élevées [WEBER95]. En EPL, avec un bain In-Si à 920°C et une vitesse de refroidissement de 10°C.min⁻¹ (42 $\mu\text{m/h}$), Kopecek et al. observent également une croissance fortement facettée sur substrat Si (100) avec une incertitude de +/-50 μm sur l'épaisseur de la couche épitaxiée. En abaissant la vitesse de refroidissement à 0,33°C.min⁻¹

(3 $\mu\text{m/h}$), ils obtiennent des couches homogènes avec une incertitude de $\pm 5 \mu\text{m}$ [KOPECEK00]. Fave et al. ont montré qu'il est possible de stabiliser la croissance par EPL sur substrat en augmentant la température du procédé [FAVE09]. En effet, sur substrat Si (100), ils obtiennent des couches homogènes par EPL avec une vitesse de croissance élevée de 120 $\mu\text{m/h}$, à partir de 1050°C.

En EPLES, sur substrat Si (100), il est également possible de faire croître des couches minces homogènes et continues par EPLES, à hautes températures, avec un bain Sn-Si à partir de 1117°C (Figure IV.29 c)). A cette température, la sursaturation relative induite par l'évaporation de l'Sn est faible et ne dépasse pas 4% (tableau III.9, chapitre III).

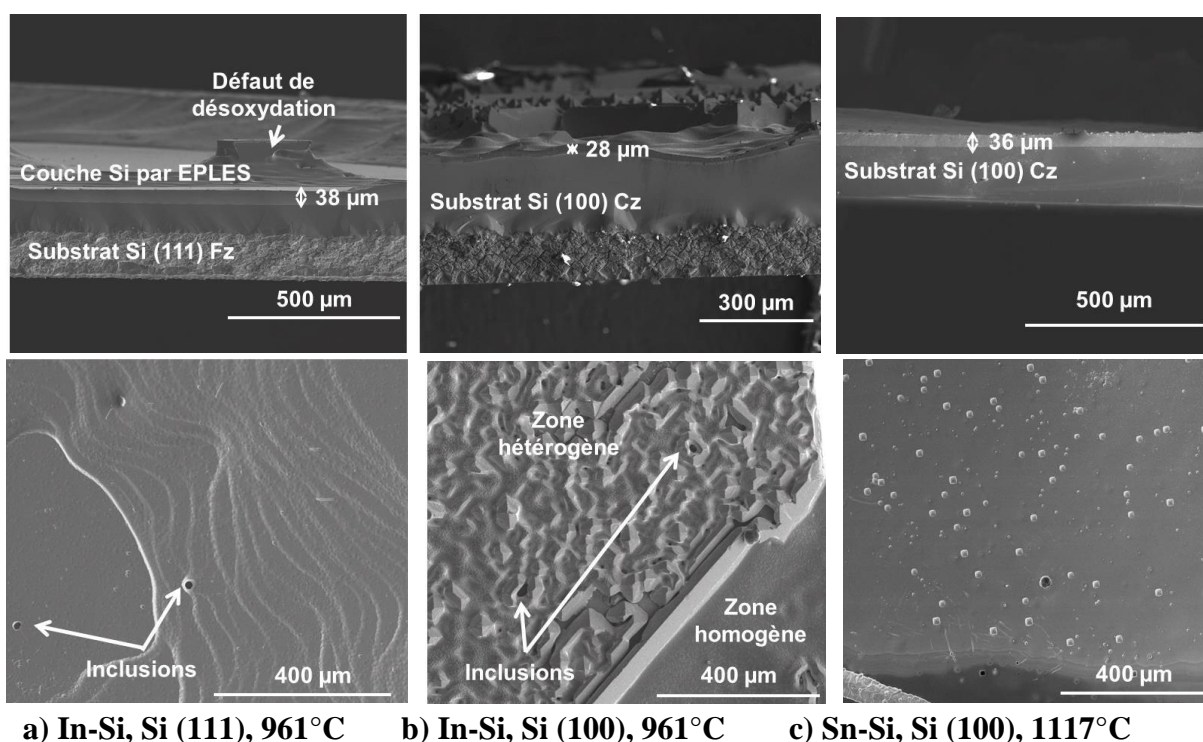


Figure IV.29 : Observation de la section transversale après attaque Wright (45 s) et de la morphologie de la surface après attaque Wright (4 min) en fonction du solvant et de l'orientation cristalline : a) bain In-Si, substrat Si (111), T°C de croissance 961°C, 3 h ; b) bain In-Si, substrat Si (100) dopé P(B), T°C de croissance 961°C, 3 h ; c) bain In-Si, substrat Si (100), T°C de croissance 1117°C, 5 h.

La densité des défauts cristallins dans la couche épitaxiée a également été déterminée, puisqu'elle conditionne la qualité de cette dernière et ses propriétés électriques par la suite. La description des défauts caractéristiques en EPL et la méthode pour la révélation et l'identification de ces défauts après attaque chimique sont reportées dans la partie II.3 de l'annexe C. Des mesures de densités des principaux défauts (dislocations, fautes d'empilement et inclusions) ont été réalisées en attaquant la surface avec une solution Wright pour révélation des défauts. Les résultats sont exposés dans le tableau IV.6 en fonction des conditions de croissance : nature du solvant Sn ou In, et température d'épitaxie.

Caractéristiques de l'épitaxie	EPLES Sn T=1117°C (100) CZ	EPLES Sn T=1170°C (100) Cz non poli (germe)	EPLES In T=961°C (111) FZ	EPLES In T=961°C (100) CZ dopé P(B)	EPLES In T=981°C (111) FZ	EPLES In T=1004°C (111)FZ
Dislocations	3×10^4	2×10^5	5×10^4	?	5×10^3	2×10^4
Fautes d'empilement	7×10^3	2×10^4	1×10^4	1×10^6	9×10^3	1×10^4
Inclusions	-	-	$< 1 \times 10^3$	2×10^3	$< 1 \times 10^3$	$< 1 \times 10^3$

Tableau IV.6 : Densités (cm^{-2}) des principaux défauts dans les couches épitaxiées en fonction de la température de croissance, du solvant et de l'orientation cristalline.

Quelle que soit la nature du substrat et de la couche épitaxiée, la densité de figures d'attaques assimilées à des dislocations varie de 5×10^3 à $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ environ. Les substrats étant *a priori* de qualité structurale très élevée avec une densité de dislocations nulle initialement (substrat FZ, en particulier), ce résultat indique la formation de dislocations au cours du procédé. Sur substrat (100) Cz avec un solvant d'Sn, la densité de dislocations augmente d'un ordre de grandeur pour une température de dépôt passant de 1117°C à 1170°C. Dans le cas de l'épitaxie du Si sur germe mono Si (100) avec un bain Sn-Si, la densité de dislocations est très élevée : $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Après caractérisation du substrat, la densité de dislocations y est identique. Cette densité de dislocations n'est pas liée à la température de croissance plus élevée mais plutôt à la qualité structurale initiale du substrat utilisé. Sur substrat (111) FZ avec croissance en solution In-Si, la densité de dislocations ne semble pas être corrélée à la température du procédé dans la gamme de 961 à 1004°C.

La densité des dislocations dans les couches épitaxiées semble dépendre de la nature du solvant car celle-ci est un peu plus importante avec le bain Sn-Si, ce qui peut s'expliquer par une solubilité du Sn dans le Si solide plus élevée que l'In (chapitre II, tableau II.2). En effet l'incorporation de Sn plus volumineux dans le réseau cristallin du Si peut créer une variation du paramètre de maille dans la couche et donc un désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiée. Dans la gamme de températures étudiée, la solubilité de l'Sn dans le Si solide est d'environ $5 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, ce qui engendre une variation du paramètre de maille de +0,02% [CLAEYS01]. Une concentration d'Sn inhomogène dans la couche épitaxiée (ex : incorporation de solvant plus importante au front des marches de croissance) ou à l'interface substrat-couche peut également créer d'importantes contraintes et être à l'origine de cette densité de dislocations plus élevée.

La densité de fautes d'empilement reflète généralement la qualité de l'interface substrat-couche, puisque ce défaut est dû à un défaut d'arrangement atomique pendant la croissance, par exemple induit par un précipité ou une impureté à l'interface. Dans le cas du plan (111) ou (110), le défaut se présente sous forme d'un tétraèdre régulier (ou pyramide) dont le sommet est situé au niveau du substrat. Dans le cas du plan (100), le défaut apparaît sous la forme d'un carré. La géométrie des fautes d'empilement permet généralement de remonter à l'épaisseur de la couche déposée localement. Sur substrat (111), l'épaisseur est

égale à $(2/3)^{1/2}a$, avec a la longueur d'un côté de la faute d'empilement en surface [CISZEK93], ce qui se vérifie bien, par exemple, en mesurant les longueurs des fautes d'empilement en surface des couches épitaxiées exposées sur la figure IV.30.

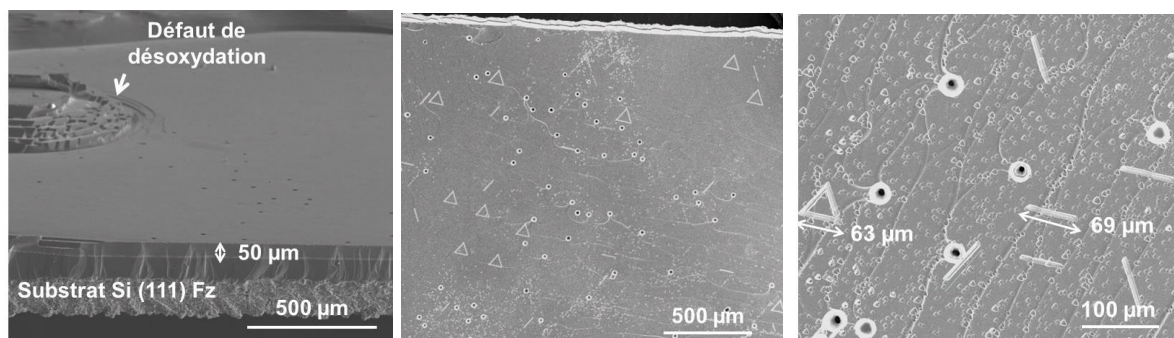
Le dopage du bain peut aussi avoir une influence puisque pour le substrat (100) dopé P(B) (0.001-0.005 $\Omega\cdot\text{cm}$), la densité de faute d'empilement est très élevée, $1\ 10^6\text{cm}^{-2}$, soit un ordre de grandeur au-dessus des densités de fautes d'empilement mesurées pour les substrats Si FZ (111) (5-10 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) ou Si Cz dopé P(B) (1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$) (tableau IV.6). Une concentration élevée en bore à l'interface substrat-couche peut être à l'origine de fautes d'empilement [BLAKERS92].

En ce qui concerne la densité d'inclusions, celle-ci est plus importante pour les couches actives réalisées à partir d'un bain In-Si (tableau IV.6). Ce résultat est tout à fait cohérent. Comme explicité au chapitre I (partie II.C.2), la densité d'inclusions est généralement favorisée par une forte densité de marches de croissance, qui se déplacent à la surface du substrat, liée à une forte sursaturation du bain (voir figure IV.29 a)). Or il a été démontré au chapitre III (partie II.C) que la sursaturation induite par l'évaporation de l'In est un à deux ordres de grandeur plus élevée que pour l'Sn.

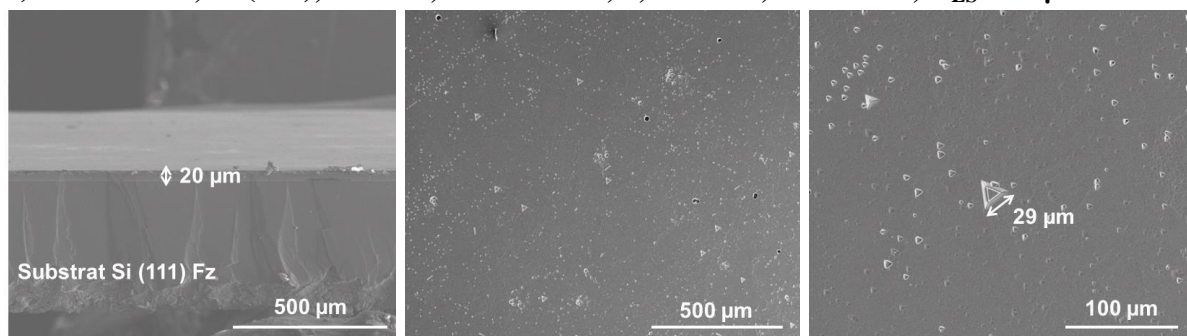
Enfin la probabilité d'avoir des inclusions dans la couche épitaxiée est généralement plus importante pour une croissance facettée, à basse température. Les résultats du tableau IV.6 vont dans ce sens (voir aussi figure IV.29 a) et b)), puisque la densité d'inclusions est 2 fois plus importante pour une couche facettée, réalisée sur substrat (100) que pour une couche homogène, réalisée sur substrat (111).

II.B.3 Comparaison avec la technique EPL et EPLES

Afin de mieux qualifier la qualité cristalline des couches Si obtenues par EPLES, cette technique est comparée avec la technique d'EPL « classique » par refroidissement en utilisant le même substrat pour la croissance et le même bain In-Si. Le principe du procédé et le profil thermique sont identiques (Figure II.19, chapitre II) sauf pour l'étape de croissance où le bain est refroidi sous flux d'Ar hydrogénée avec une vitesse de refroidissement de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les observations du profil des couches épitaxiées et de la surface avec deux grossissements sont reportés sur la figure IV.30 a) pour la croissance par EPL et sur la figure IV.30 b) pour la croissance par EPLES.



a) EPL : In-Si, Si (111), 1004°C, P= 30 mbar, 0,5°C/min, $\Delta T= 60^\circ\text{C}$, $V_{LS}= 18 \mu\text{m/h}$



b) EPLES : In-Si, Si (111), 1004°C, P= 4×10^{-5} mbar, t = 1,5 h, $V_{LS}= 11 \mu\text{m/h}$

Figure IV.30 : Observation de la section transversale après attaque Wright (45 s) et de la morphologie de la surface après attaque Wright (4 min) en fonction de la méthode d'épitaxie : a) EPL : bain In-Si, substrat Si (111), T°C de croissance 1004°C, 0,5°C/min ; b) EPLES : bain In-Si, substrat Si (111), T°C de croissance 1004°C, 1,5 h.

	EPL In	EPLES In
caractéristiques de l'épitaxie	T=1004°C (111) FZ	T=1004°C (111)FZ
Dislocations	2×10^4	2×10^4
Fautes d'empilement	5×10^3	1×10^4
Inclusions	5×10^3	$< 1 \times 10^3$

Tableau IV.7 : Densités des principaux défauts dans les couches épitaxiées en fonction de la méthode d'épitaxie : EPL et EPLES du Si avec un bain d'In-Si.

Ces observations montrent que la morphologie et le mode de croissance des couches sont identiques, avec une couche continue, homogène et un mode de croissance FVM. Les vues de surfaces après révélation des défauts cristallins montrent la présence, pour les deux procédés, de dislocations et de fautes d'empilements. Certaines fautes d'empilement sous forme d'une portion de plan (111) seule sont spécifiques à la couche Si réalisée par EPL. En termes de densité, les résultats reportés dans le tableau IV.7 révèlent une densité de dislocations de $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, identique pour les deux procédés et une densité de fautes d'empilement double pour la croissance par EPLES. A titre de comparaison, Kraiem obtient

des densités de dislocations, comparables, de 10^4 cm^{-2} pour des couches Si réalisées par EPL à 1050°C avec un bain In et une vitesse de refroidissement de $0,5^\circ\text{C.cm}^{-1}$ [KRAIEM05].

En revanche l'analyse de la qualité structurale des couches révèle un nombre d'inclusions plus important avec la méthode d'EPL. Il est possible que la baisse de la température pendant le procédé soit à l'origine de ce résultat. Ces inclusions de bain dans la couche épitaxiée peuvent être considérées comme des obstacles à la propagation des marches de croissance. En effet, ces obstacles agissent comme une dépression ; lorsque qu'une marche de croissance l'atteint, elle est déviée et se courbe autour de l'inclusion sans altérer la planéité de la terrasse.

La méthode EPLES permet donc la croissance de couche mince en Si de qualité structurale au moins aussi bonne que celle obtenue par EPL « classique ».

II.B.4 Propriétés électriques des couches

Dans le cas d'une application PV, le dopage des couches est d'un grand intérêt pour l'élaboration de couches actives avec une densité de porteurs comprise entre 10^{16} et $10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$. Comme explicité au chapitre II, ce dopage est réalisé en ajoutant des éléments tel que l'Al, le Ga, le B pour un dopage de type P ou le Sb pour un dopage de type N.

La densité et la mobilité des porteurs majoritaires dans les couches épitaxiées sont caractérisées par effet Hall (voir annexe C pour le détail de la méthode), à partir de la croissance de couches sur substrat très résistif ($10 \text{ k}\Omega.\text{cm}$). L'un des paramètres clefs pour évaluer les performances d'un matériau photovoltaïque, est la longueur de diffusion (ou la durée de vie) des porteurs minoritaires, révélatrice de la qualité électronique du matériau. Il est généralement admis que la longueur de diffusion doit être 4 fois plus grande que l'épaisseur de la couche active pour assurer le bon rendement d'une cellule [FAVE09]. Cependant dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible d'évaluer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en l'absence de l'élaboration de dispositifs PV. De plus, pour mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires, le substrat doit être fortement dopé de manière à pouvoir affirmer que les porteurs photogénérés lors de la mesure ne sont issus que de la couche épitaxiée. Dans notre cas de croissance par EPLES avec un seul bain M-Si, le substrat utilisé pour la saturation par dissolution du substrat est aussi utilisé pour la croissance par épitaxie. Ainsi, en utilisant un substrat faiblement résistif dopé P(B) ($0,001\text{-}0,005 \text{ }\Omega.\text{cm}$), le bain est très dopé pendant la phase de saturation. Les durées de vie, étant caractérisables par des méthodes classiques (MW-PCD, QSSPC), requièrent des valeurs minimales de l'ordre de $0,5 \text{ }\mu\text{s}$. Dans notre cas, il est impossible d'élaborer des couches caractérisables en raison de la concentration en porteurs majoritaires supérieure à $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. Ainsi, dans le cadre de ce travail, seules la concentration en porteurs ionisés et la mobilité des porteurs majoritaires dans la couche mince ont été mesurées.

Le tableau IV.8 présente l'ensemble des couches caractérisées par effet Hall à l'INL dans le cadre de cette thèse ainsi que des résultats issus de la littérature pour comparaison. Le solvant, la température de dépôt, la concentration de dopage volontaire de l'alliage y sont

reportés de même que la densité de porteurs majoritaires et la mobilité de ceux-ci issus des mesures par effet Hall.

Méthode	Solvant	T°C (°C)	Dopant ([C])	Concentration en dopant (at.cm ⁻³)	Mobilité (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	τ(μs) L _{diff} (μm)	Référence
EPL	Sn	930	Al	1,5 x 10 ¹⁷	100-200	8,5 μs	[SHI96]
	Sn	1050	Ga (0,12%m)	6 x 10 ¹⁶	232	124μm	[FAVE09]
EPL	Sn	1030	Ga (0,2%m)	1,2 x 10 ¹⁷	195		ce travail ⁽¹⁾
EPLES	Sn	1117	Ga (0,2%m)	1,1 x 10 ²⁰	18		ce travail ⁽²⁾
EPL	In	920		1 x 10 ¹⁶	260		[KOPECEK02]
	In	1056		1.2 x 10 ¹⁷	275		[SCOTT79]
	In	920	Ga (0,11%m)	4 x 10 ¹⁶	207		[KOPECEK02]
	In	920	Ga (0,89%m)	7 x 10 ¹⁷	120		[KOPECEK02]
	In	930	Ga (0,11%m)	2 x 10 ¹⁶	200	25μs	[SHI96]
	In	947	Ga (0,11%m)	1 x 10 ¹⁷		3μs, 60μm	[WAGNER97]
	In	1050	Ga (0,11%m)	3,7 x 10 ¹⁶	263	135μm	[KRAIEM09]
EPLES	In	981		7 x 10 ¹⁶	265		ce travail ⁽¹⁾
	In	961		1,6 x 10 ¹⁸	125		ce travail ⁽³⁾
	In	1004	Ga (0,11%m)	1,6 x 10 ¹⁸	114		ce travail ⁽³⁾
EPL	In	1004	Ga (0,11%m)	2,2 x 10 ¹⁸	98		ce travail ⁽³⁾

(1) creuset en graphite, pas de contamination, (2) creuset en BN, (3) creuset graphite, contamination au B.

Tableau IV.8 : Propriétés électriques des couches épitaxiées en fonction du type de solvant de la température et du type de dopant.

Dans un premier temps, une couche de Si a été réalisée par EPL à 1030°C (0,5°C/cm) à partir d'un bain Sn-Si dopé au Ga (0,2%m) en creuset graphite afin de valider la procédure expérimentale. La couche obtenue est de type P avec un dopage élevé de 1,2 10¹⁷ at.cm⁻³ et une mobilité de 195 cm².V⁻¹.s⁻¹. Ce résultat confirme, dans le cas d'un creuset graphite, la compatibilité du solvant Sn en termes de pureté.

En l'absence de données disponibles autres qu'empiriques sur le coefficient de ségrégation du Ga à l'interface Si/bain Sn-Si, on constate que ces résultats sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature et, plus particulièrement Fave, [FAVE09], qui obtient, pour un bain Sn-Si dopé au Ga (0,12%m) à 1050°C, une couche de Si par EPL (0,5°C.cm⁻¹) de type P avec une concentration en Ga de 6 10¹⁶ at.cm⁻³ et une mobilité de 232 cm².V⁻¹.s⁻¹ (Tableau IV.8).

La caractérisation électrique des couches de Si par EPLES avec un bain Sn-Si dans un contenant en BN a également été réalisée. Les résultats démontrent une nouvelle fois que l'utilisation d'un creuset en BN n'est pas compatible avec l'élaboration d'une couche active pour application PV. En effet, les mesures par effet Hall indiquent une concentration en

porteurs ionisés dans la couche épitaxiée très élevée : $1,1 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ (Tableau IV.8). Un tel niveau de dopage pourrait par contre avantageusement être exploité dans le cas de couches minces épitaxiées pour la formation d'émetteur sur substrat de type N ou de champ répulsif sur substrat de type P.

Suite à ce résultat, seules les couches réalisées par EPLES avec un bain d'In-Si dans un creuset en graphite ont été caractérisées. Les premiers essais avec l'In montrent que des couches actives peuvent être réalisées sans ajout de Ga avec un dopage de type P adéquat à 981°C (tableau IV.8) avec une concentration en porteurs majoritaires de $7 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ et une mobilité de $195 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Des résultats comparables ont été obtenus pour l'EPL du Si avec un bain d'In dans une gamme de températures comprises entre 920 et 1056°C (tableau IV.8) [KOPECEK02, SCOTT79].

Cependant, sur les expériences qui ont suivi, la caractérisation des couches minces montre, avec la composition du bain In-Si dopé ou non au Ga (0,11% m) par EPL ou EPLES, une concentration en porteurs majoritaires incohérente comprise entre $1,6 \cdot 10^{18}$ et $2,2 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ et une mobilité correspondante comprise entre 98 et $125 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Or d'après la littérature, dans le cas de l'EPL du Si avec un bain In-Ga (0,11%) pour des températures comprises entre 920 et 1050°C , la concentration en porteurs majoritaires est comprise entre $2 \cdot 10^{16}$ et $1 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ avec une mobilité comprise entre 200 et $263 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [SHI96, WAGNER97, KOPECEK02, KRAIEM09].

Des mesures de profils par la méthode SIMS (voir Annexe C pour le principe de la méthode) ont été réalisées afin de vérifier l'incorporation des dopants et le niveau de dopage dans les couches épitaxiées et éventuellement détecter la présence d'impuretés dopantes. Les mesures de profils de concentration pour le B, le Ga, l'Al et l'In sont reportées à cet effet sur la figure IV.31 pour la croissance par EPLES et sur la figure IV.32 pour la croissance par EPL.

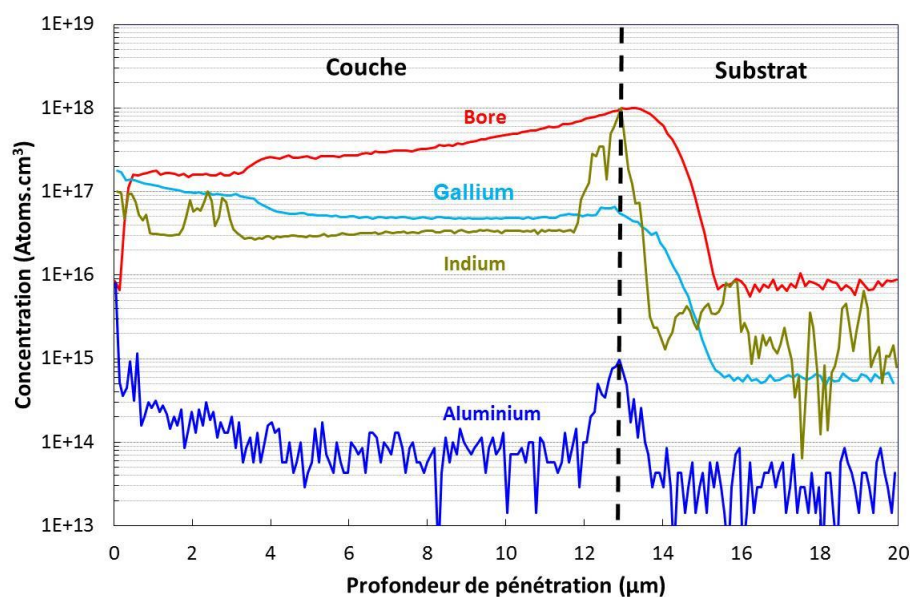


Figure IV.31. : Profils SIMS d'une couche épitaxiée par EPLES sur un substrat de Si (111) FZ avec un bain In-Si dopé au Ga (0,11% m) à 1004°C sous vide secondaire : dopants de type P analysés : B, Al, In, Ga.

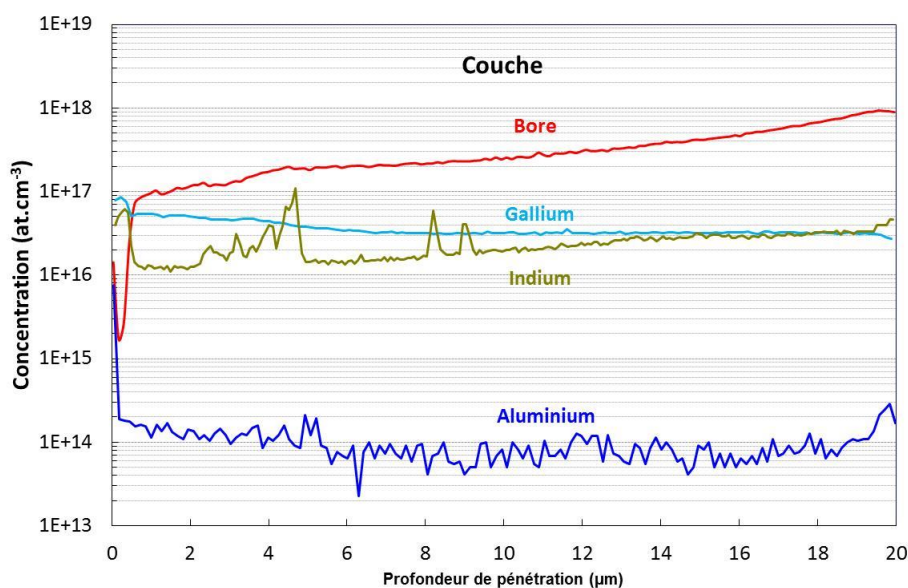


Figure IV. 32 : Profils SIMS d'une couche épitaxiée par EPL sur un substrat de Si (111) FZ avec un bain In-Si dopé au Ga (0,11% m) à 1004°C ($V_r = 0,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) : dopants de type P analysés : B, Al, In, Ga.

Ces analyses révèlent la présence de B en concentration élevée dans les couches ce qui explique en partie la concentration élevée des porteurs majoritaires mesurés par effet Hall. Des analyses chimiques GDMS (voir principe de la méthode en Annexe C) ont été effectuées sur les billes d'In utilisées et montrent que la concentration en B est inférieure à 0,005 ppmwt. De plus, le substrat Si utilisé étant fortement résistif ($> 5 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ type P), le creuset graphite est supposé être la source de contamination. Cette contamination provient certainement de l'alternance avec les expériences de croissance en creuset BN avec les bains Sn-Si, combiné à un mauvais nettoyage du creuset ou globalement du dispositif. D'autre part, les analyses chimiques (par spectrométrie) effectuées par le fournisseur sur le creuset montrent que la contamination du graphite en B peut s'élever jusqu'à 5 ppmwt.

Malgré ces résultats de dopage en porteurs majoritaires trop élevés pour la plupart de des essais réalisés, il est possible de comparer expérimentalement les profils de Ga obtenus suivant la méthode de croissance, EPL ou EPLES.

En EPLES, le dopage du bain est délicat. En plus du coefficient de ségrégation du dopant, il faut prendre en compte la densité de flux d'évaporation du dopant et la variation de volume du liquide. Le Ga a une pression de vapeur un peu plus faible que l'In (chapitre II, Figure II.1) mais le coefficient de séparation (défini au chapitre III, partie II.A.2.b)) du Ga dans l'In est supérieur à 1 ($\epsilon=860$), ce qui veut dire que le Ga dans l'In s'évapore aussi. Ensuite, la variation de volume est très importante dans le cas de l'EPLES du Si avec un bain In-Si. Pour avoir un ordre d'idée, il faut évaporer la moitié du bain, soit 3 mm d'épaisseur, pour faire croître une couche de 50 μm d'épaisseur à 1000°C.

Malgré ces deux considérations, les analyses SIMS montrent que l'incorporation du Ga est assez homogène dans la couche active mis à part en surface sur les 4 derniers micromètres. L'ajout de 0,11% massique de Ga permet donc d'obtenir un dopage de l'ordre

de $5 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$, ce qui correspond au dopage adéquat pour la base d'une cellule. A titre de comparaison, en EPL, le dopage est également homogène et l'on obtient un niveau de dopage un peu plus faible de l'ordre de $3 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ en accord avec la littérature [KRAIEM09].

En ce qui concerne la concentration d'In dans la couche épitaxiée obtenue par EPLES, celle-ci est constante et s'élève à $3 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ ce qui correspond à la solubilité théorique de l'In dans le Si solide et la température d'épitaxie constante associée au procédé ($5 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$, [YOSHIKAWA10]). En EPL, la concentration en In dans le Si solide diminue légèrement avec l'épaisseur de la couche et donc avec le refroidissement du bain, ce qui est en accord avec la baisse de la solubilité de l'In dans le Si solide avec la baisse de la température de -60°C (à 944°C , la solubilité de l'In dans le Si s'élève à $1,6 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$).

D'autre part, l'incorporation en In augmente localement dans les deux couches obtenues par EPL et EPLES. Ces sauts de concentrations peuvent provenir d'inclusions d'In ou de sillons d'In dans la couche, caractéristiques d'une incorporation des atomes du bain au niveau des fronts des marches de croissance lors de la propagation de ces marches [BAUSER94] (voir chapitre I, partie II.C.2).

Enfin, l'interface substrat-couche épitaxiée est marquée par une accumulation de dopants ou impuretés dopantes, caractéristique en EPL. La concentration d'Al (impureté présente dans l'In utilisé) plus élevée peut être liée à la présence d'oxyde à l'interface. Il est possible que l'oxygène dissous dans le bain ait une affinité très forte avec l'Al et s'incorpore dans la phase initiale de croissance.

II.C Croissance sur substrat multi cristallin

Pour une application PV, la méthode d'EPL est techniquement viable sur un substrat de faible Si « bas coût ». Comme explicité au chapitre I (partie II.B.3.), il peut s'agir de Si multicristallin provenant de la découpe des lingots, de Si ruban, de substrats fabriqués à partir de poudres frittées de Si ou encore de Si non purifié, de qualité UMG ou MG.

L'application de croissance en couches minces de Si sur substrat multicristallin par la méthode EPLES est donc testée pour en évaluer le potentiel.

II.C.1 Conditions de croissances

Le substrat multicristallin choisi est issu d'un lingot de solidification dirigée, réalisé à l'INES, composé de petits grains ($< 3\text{mm}$) d'orientation cristalline aléatoire générant des joints de grains de forte désorientation ainsi que des joints de macle. La pureté du Si est supérieure à 7N et le dopage de type P (Bore) avec une résistivité de $1,5 \text{ Ohm.cm}$. Le substrat utilisé est brut de découpe et mesure $220\mu\text{m}$ d'épaisseur, il n'a subi aucun polissage mécanique avant la procédure de croissance. La croissance par EPLES est réalisée à partir d'un bain In-Si non dopé à 961°C , avec un palier de croissance sous vide secondaire de 3,5 h. Cette température a été choisie car le modèle analytique prédit une vitesse de croissance de $15 \mu\text{m/h}$, avec une sursaturation relative élevée. Les cinétiques d'évaporation et de croissance ont été vérifiées dans les paragraphes précédents avec un substrat Si (111). De plus, le critère de surfusion à cette température est de 10°C.cm^{-1} et il est facile d'imposer un tel gradient dans la phase

liquide en ajustant la position par rapport aux spires d'induction. De cette façon, l'hypothèse d'une croissance hétérogène due à une surfusion constitutionnelle dans la phase liquide est écartée.

Le dispositif expérimental correspond à celui décrit dans la partie I.E.1 et schématisé sur la figure IV.15 de ce chapitre. Cependant le diamètre interne du creuset en graphite utilisé est de 19 mm au lieu de 14 mm et l'écran magnétique est en graphite. La procédure expérimentale pour la croissance de la couche épitaxiée est identique à celle décrite pour les substrats monocristallins dans la partie I.E.1 de ce chapitre.

Dans cette configuration, le flux d'évaporation de l'In est limité par la géométrie du dispositif. En effet, expérimentalement, le rapport entre la densité de flux théorique et la densité de flux expérimentale est de 1,7. Ainsi la vitesse de croissance théorique est de 9,5 $\mu\text{m/h}$. Une épaisseur de couche de 33 μm est donc attendue.

II.C.2 Morphologie de surface

L'observation de la surface du substrat, à l'échelle macroscopique, montre que la croissance semble avoir lieu sur toutes les orientations cristallines du substrat. Cependant l'aspect de surface est très rugueux (Figure IV.33, à droite). Les observations MEB, de la figure IV.34 montrent que la croissance est facettée due à une anisotropie de croissance.

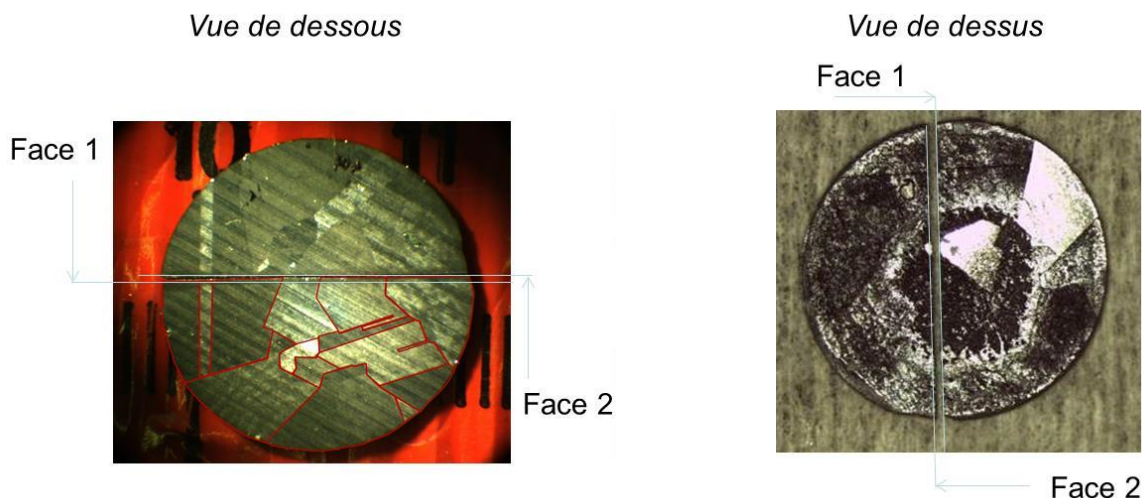


Figure IV.33 : Photographie de la face arrière (à gauche) montrant la distribution des grains dans le substrat et l'aspect macroscopique de surface suite à la découpe (avec les traits de découpe). Photographie de la face avant (à droite) sur laquelle apparaît l'aspect macroscopique de surface de la couche de Si épitaxiée par EPLES avec un bain In-Si, à 961°C, $P = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar, $t = 3,5\text{h}$.

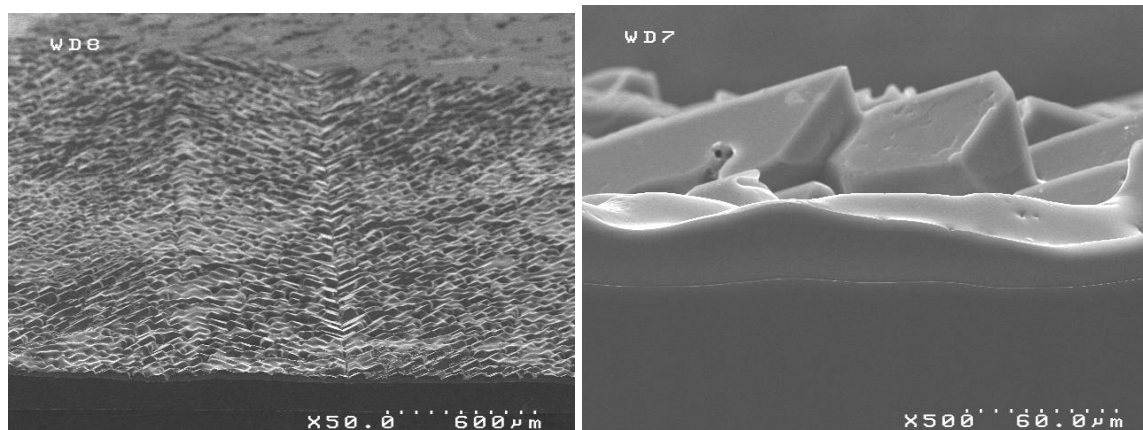


Figure IV.34 : Observation au MEB à deux grossissements de la morphologie et de l'aspect de surface d'une couche de Si épitaxiée par EPLES avec un bain In-Si sur substrat multicristallin, 961°C, $P = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar, $t = 3,5$ h.

Expérimentalement, dans les mêmes conditions de température et de pression, la croissance de Si par EPLES avec un bain d'In-Si sur substrat monocristallin Si (100) conduit également à une croissance facettée (Figure IV.29 b)). Il n'est donc pas surprenant d'observer cette morphologie de surface sur substrat multicristallin.

Suite à ces premières constatations, l'échantillon a été coupé afin de caractériser le profil de dissolution et le profil de croissance suivant l'orientation des grains et les différents types de défauts (fautes d'empilements, macles et joints de grains) présents dans le Si multicristallin.

Pour cela, chaque partie a été polie sur la tranche par le LETI, puis attaquée chimiquement pour révéler, d'une part l'interface substrat-couche, et d'autre part les défauts cristallins dans le substrat et la couche épitaxiée. Une cartographie EBSD est également réalisée à partir de l'observation de la section transversale. Cette technique d'EBSD fournit une information à caractère local en déterminant l'orientation individuelle des grains avec une précision de l'ordre de 1° , et permet d'identifier la nature des joints de grains.

II.C.3 Profil de dissolution et de croissance

L'observation de la section transversale a été réalisée sur l'ensemble de l'échantillon (face 1 défini sur la figure IV.33). La longueur totale a été cartographiée par EBSD en aboutant côte à côte 5 cartographies EBSD (notées a à e), sur la figure IV.35. La normale à la surface de la couche déposée apparaît en coupe transversale selon l'axe vertical y. Cette cartographie montre la présence de plusieurs grains d'orientations différentes et la présence de macles dans le volume, en surface du substrat et dans la couche épitaxiée (on remarque l'absence de grains orienté $\langle 001 \rangle // y$). La croissance a eu lieu sur toutes les orientations du substrat et la couche épitaxiée conserve parfaitement l'orientation cristalline du grain sur lequel elle germe. Aucune désorientation importante n'est observée.

Ensuite, l'observation de la tranche montre que la dissolution n'est pas homogène sur tout le substrat. En effet, la dissolution est moins prononcée, voire absente au centre de l'échantillon (figure IV.35, cartographie c)) et très importante sur les extrémités de

l'échantillon. Ce profil de dissolution n'est pas lié à une dissolution préférentielle suivant l'orientation de certains grains ; il est plutôt caractéristique de la configuration expérimentale utilisée. En effet, l'épaisseur du creuset et le suscepteur constituent un écran magnétique de 8 mm, qui n'est pas suffisant pour assurer un couplage du champ magnétique optimal et donc un profil de dissolution homogène, comme démontré dans la partie I.E.2. de ce chapitre (voir aussi Figure IV.18).

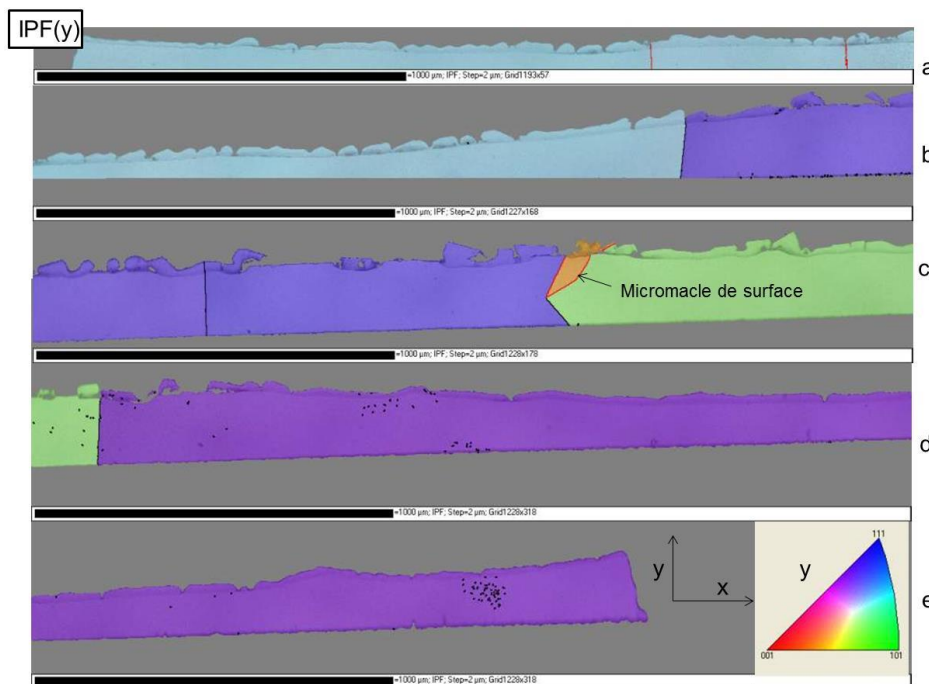


Figure IV.35 : Cartographie de l'ensemble de l'échantillon en coupe transversale par EBSD. Les cartographies EBSD sont présentées en IPF (Inverse Pole Figure). La longueur totale a été cartographiée en aboutant côte à côte 5 cartographies EBSD (notées a à e). La normale à la surface de la couche apparaît en cross-section selon l'axe vertical y.

D'autre part, les cartographies b et c de la figure IV.35 montrent que, dans les zones non dissoutes du substrat, la croissance n'a pas lieu ou elle est très hétérogène avec une interface substrat-couche marquée par des dislocations, des inclusions de bains, et l'absence totale de croissance aux joints de grains (figure IV.36). Ainsi, ces observations démontrent que la dissolution des substrats est nécessaire pour assurer une qualité optimale de la couche épitaxiée en EPLES, et en EPL en général. En effet, Ballhorn et al. démontrent que la croissance des couches de Si par EPL avec un bain In (dopé Ga) sur substrat multicristallin est plus homogène, et notamment aux joints de grains, en réalisant un « meltback » (dissolution initiale du substrat avant la croissance) [BALLHORN98].

Par la suite, pour étudier l'influence de l'orientation cristalline et des défauts cristallins sur la croissance des couches épitaxiées, seules les zones du substrat parfaitement dissoutes pendant la phase de saturation ont été caractérisées.

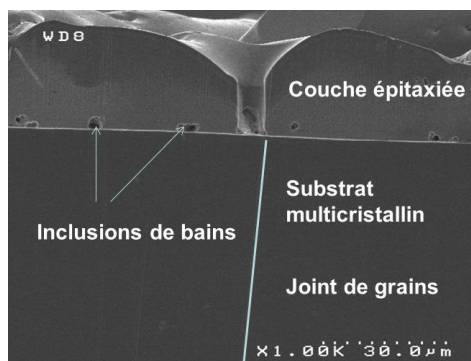


Figure IV.36 : Section transversale après polissage et attaque Wright (30s) du substrat multicristallin : observation au MEB de la couche épitaxiée au niveau d'un joint de grain dans une zone où le substrat n'est pas dissout pendant la phase de saturation.

II.C.4 Influence des défauts cristallins sur la croissance

La figure IV.37 a) représente une portion de la section transversale du substrat multicristallin sélectionnée sur la face 2 (Figure IV.33), après polissage et attaque Wright (30s), révélant l'interface substrat-couche épitaxiée et les défauts cristallins dans le substrat et dans la couche épitaxiée. On peut voir une couche d'environ 31 μm en accord avec les prédictions du modèle. Sur cette portion de l'échantillon, une cartographie par EBSD a été réalisée, sur la figure IV.37 b), pour déterminer l'orientation des différents grains dans le substrat et dans la couche déposée, et pour identifier les différents défauts cristallins présents dans le substrat et la couche. Parmi ces défauts, on distingue en particulier des défauts linéaires ou planaires, types fautes d'empilement et feuilles de macles, et des défauts en 3D, type joints de grains.

Plusieurs remarques importantes peuvent être faites sur la figure. Tout d'abord, il ne semble pas y avoir de dissolution préférentielle au niveau des joints de grains ou en fonction de l'orientation d'un grain par rapport à un autre pendant la phase de saturation. Le profil de dissolution est plutôt homogène.

Ensuite, le comportement de l'épitaxie pendant la phase de croissance est différent suivant le type de défauts. Des facettes de croissance, correspondant à des plans (111), apparaissent au niveau des joints de grains et forment des sillons. La hauteur des sillons formés est variable suivant le joint de grains comme on peut le voir sur la figure IV.37 au niveau des trois joints de grains identifiés. On peut aussi remarquer que les joints de grains semblent conserver leur direction d'origine lorsqu'ils se propagent dans la couche épitaxiée. D'autre part, l'épaisseur de la couche épitaxiée est identique de chaque côté du joint de grains (à $\pm 10\%$ près), en accord avec les résultats de Ciszek et al., et Weber et al.[CISZEK93, WEBER95].

Enfin, en ce qui concerne les défauts linéaires et planaires (fautes d'empilement et feuilles de macles), ils n'ont pas d'influence notable sur la croissance. Ces défauts se propagent à travers la couche épitaxiée sans changer de direction à l'interface substrat-couche.

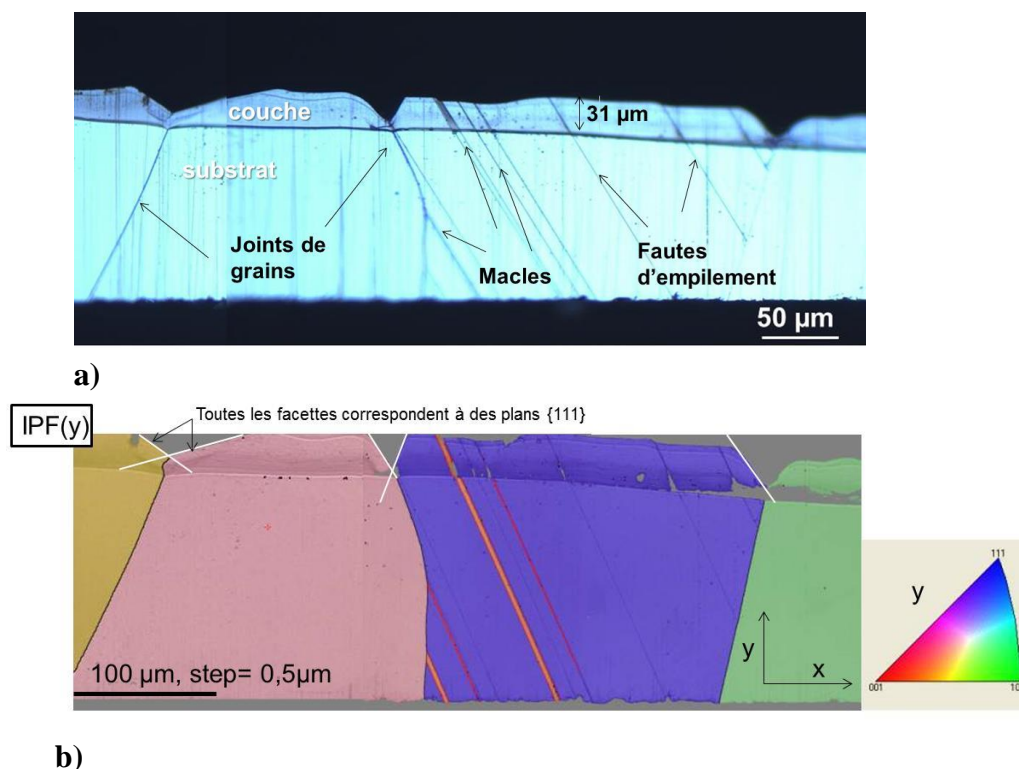


Figure IV.37 : a) Observation au microscope optique (en haut) de la section transversale du substrat multicristallin après polissage et attaque Wright (30s), révélant l'interface substrat-couche épitaxiée et les défauts cristallins (joints de grains, macles et fautes d'empilement) dans le substrat et dans la couche épitaxiée. b) Cartographie de l'orientation des grains en EBSD dans la zone observée suivant la normale à la surface de la couche (axe vertical y) .

II.C.5 Discussion

Pour comprendre l'influence des défauts sur la croissance, plusieurs facteurs doivent être considérés selon Weber et Blakers [WEBER95]. Le « retard » de croissance observé au niveau des joints de grains peut s'expliquer par le fait que l'énergie pour incorporer un atome de Si au niveau des joints de grains est plus importante. D'après eux, ces zones sont contraintes et les sites d'incorporation au cristal ont une énergie plus élevée. L'atome diffuse alors en surface et s'incorpore sur un site de plus faible énergie. Suivant l'approche de Weber et Blakers, dans des conditions de croissances très proches de l'équilibre, c'est-à-dire pour un flux d'évaporation très faible du solvant, il ne devrait pas y avoir de croissance au niveau des joints de grains. La hauteur des sillons est donc un très bon indicateur pour avoir une idée des contraintes et ou de l'activité électrique associées à un joint de grains. Enfin, au niveau des macles et des fautes d'empilement, le matériau n'est pas significativement contraint, ce qui explique qu'il n'y ait pas d'incidence sur la croissance.

En suivant ce raisonnement, il faudrait donc appliquer une forte sursaturation du bain pour favoriser la croissance aux niveaux des joints de grains, en augmentant par exemple le flux d'évaporation de l'In sous vide secondaire et donc en augmentant la température de la phase liquide au-dessus de 1000°C. Cependant, le risque d'avoir une croissance facettée due à

une anisotropie de croissance suivant l'orientation des grains est plus grande. De plus, dans le cas de la configuration expérimentale utilisée, le risque d'avoir une germination hétérogène dans la phase liquide ou sur les parois du creuset est importante au-dessus de 1000°C, car il faut pouvoir appliquer un fort gradient à l'interface solide-liquide avec un bain In-Si.

Cependant une autre explication a été proposée par Duffar et Nadri [DUFFAR13]. Le fait que les sillons, à l'intersection joint de grains interface solide-liquide, soient bordés de facettes (111), montre qu'on se trouve dans le cas « facette-facette » (Figure IV.38). Dans ce cas, le fond du sillon formé par l'intersection des facettes (111) va croître à la même vitesse que l'interface solide-liquide dans la zone intragrain et il est prévu que le joint de grains suive la bissectrice des deux facettes. C'est approximativement ce que l'on observe sur la figure IV.37, sachant que les facettes ne sont pas nécessairement perpendiculaires à la photo.

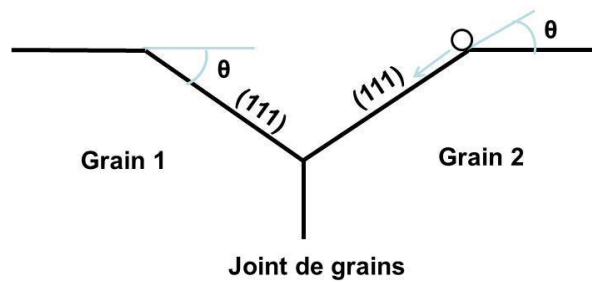


Figure IV.38 : Schéma d'une coupe de deux grains présentant des facettes (111) sur leur frontière.

D'après Duffar et Nadri, qui ont étudié la solidification du Si pur, il est possible de prévoir quantitativement la hauteur et la largeur du sillon suivant la géométrie de la structure des lignes triples grain-grain-liquide [DUFFAR13]. Chaque facette présente un angle θ par rapport à la surface solide-liquide de la zone intragrain qui est strictement déterminé par l'orientation cristallographique du grain concerné. La question se pose de déterminer la largeur ou la profondeur du sillon, considérons donc un sillon symétrique. En régime permanent, le fond du sillon avance à la même vitesse que l'interface de la zone intragrain, V_I (Figure IV.39). La vitesse des facettes est donc :

$$V_F = V_I \cos \theta \quad (\text{IV.4})$$

La surfusion au fond du sillon, et donc sa profondeur dans un gradient de température donné, se déduit des lois cinétiques connues pour le Si (111).

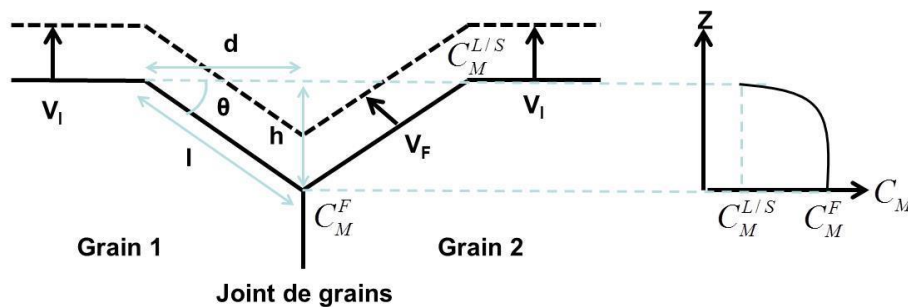


Figure IV.39: Configuration de croissance d'une ligne triple facettée en EPLES.

En EPLES, le flux de matière de solvant rejeté au niveau de la facette est donné par :

$$-D_M(l) \frac{\partial C}{\partial n} = V_F \bar{C}_M (1-k) \quad , \quad (IV.5)$$

Où $D_M(l)$ est le coefficient de diffusion liquide du métal dans la phase liquide ($m^2.s^{-1}$), n est la normale à la facette, V_F la vitesse de la facette, \bar{C} la concentration moyenne en métal dans le bain au niveau de la facette et k le coefficient de ségrégation du métal dans la phase liquide.

A partir de ce point, le problème est différent de la solidification dirigée. En effet, en solidification dirigée, la surfusion est maximale au fond du sillon et la germination se fait par germination à cet endroit. En revanche en EPLES, la sursaturation est maximale en haut du sillon et le solvant rejeté dans le fond du sillon a du mal à en sortir. Ce qui est qualitativement cohérent avec l'observation que les sillons les plus fermés sont aussi les plus profonds (figure IV.37). La croissance doit probablement se faire par débordement de marche à partir du haut du sillon.

On a donc, en isotherme, le profil de concentration approximativement illustré sur la figure IV.39. Il en résulte que :

$$C_M^F > C_M^{LS} \Rightarrow \bar{C}_M > C_M^{LS} \quad (IV.6)$$

Si on considère que le sillon ne perturbe pas le champ de concentration, il devrait rejeter autant d'Sn qu'à l'interface de croissance, d'où :

$$d \frac{V_F}{D_M} C_M^{LS} (1-k) = l \frac{V_F}{D_M} \cos \theta \bar{C}_M (1-k) \quad (IV.7)$$

Soit :

$$d = l \cos \theta \Rightarrow C_M^{LS} \approx \bar{C}_M \quad (IV.8)$$

Or les concentrations ne sont pas équivalentes, l'hypothèse est fautive, le sillon perturbe fortement le champ de concentration à l'interface. Pour déterminer la profondeur du sillon dans un prochain travail, il faudrait pouvoir résoudre numériquement l'équation de diffusion en régime permanent avec les conditions aux limites adéquates:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V_I \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (IV.9)$$

Mais avant cela il serait utile de valider cette approche et de vérifier expérimentalement que la vitesse de croissance au fond des sillons est bien égale à la vitesse de l'interface solide-liquide dans la zone intragrain, en réalisant d'autres expériences de croissance à des températures identiques avec le même bain sur le même substrat en variant le temps du palier de croissance.

Par ailleurs, l'influence de l'augmentation de la température du bain et de la vitesse de croissance (sursaturation forte) sur la morphologie de la couche épitaxiée par EPLES sur substrat multicristallin reste très pertinente, avec un bain In-Si au-dessus de 1000°C.

Mais il serait plus intéressant de voir l'influence seule de la température sur la morphologie de croissance (aspect de surface et comportement aux joints de grains) en conservant la même vitesse de croissance, ce qui reviendrait à utiliser un gaz pour limiter le flux d'évaporation. Rappelons que des densités de flux molaire équivalentes peuvent être atteintes en régime moléculaire et en régime diffusif. Par exemple à 1200°C sous une pression d'Ar d'1 mbar et à 1000°C en régime moléculaire ($P < 10^{-3}$ mbar), les densités de flux sont du même ordre de grandeur (voir chapitre III, partie II.A.3).

Il serait également intéressant à titre de comparaison de réaliser une couche mince de Si sur substrat multicristallin par EPLES avec, au contraire, une faible sursaturation du bain entre 1100 et 1200°C en utilisant un bain Sn-Si et un bain Cu-Si, ce qui permettrait d'étudier aussi l'influence de la solubilité du Si dans le bain sur la morphologie de la couche.

Enfin, l'effet des joints de grains sur les propriétés électriques d'une cellule est bien connu. En revanche, l'effet de la hauteur de la couche épitaxiée au niveau des sillons sur les propriétés PV n'est pas clarifié. Il serait intéressant de pouvoir quantifier cet impact, en réalisant par exemple une cartographie de durée de vie des porteurs minoritaires sur différents joints de grains et différentes hauteur de sillons.

III Conclusion

Le dispositif expérimental prévu initialement ne permet pas de faire croître des couches minces de Si par EPLES. L'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux a permis de mettre en évidence un certain nombre de paramètres clés liés à cette technique et de développer un second dispositif :

Tout d'abord, l'analyse des profils de dissolution des substrats (partie I.A.2) couplée à la simulation des mouvements de convections dans le bain (partie I.D.5) a montré que l'inhomogénéité de dissolution est associée aux différentes boucles de convection dans la phase liquide induites par le brassage électromagnétique du bain. Dans le cadre de cette thèse, la solution choisie a été de réduire la contribution électromagnétique sur les mouvements du liquide en ajoutant un écran magnétique en graphite ou en MoSi_2 .

Ensuite, différents flux de Si « parasites », dans la phase liquide ont été mis en évidence. Premièrement, dans la gamme de températures étudiée pour le solvant Sn, la réactivité du bain avec le creuset n'est pas négligeable par rapport au flux de Si induit par l'évaporation. Parmi les choix possibles pour résoudre ce problème, deux directions ont été choisies : la première a été de limiter la réactivité en utilisant un autre creuset tel que le nitrure de bore. La seconde a été d'utiliser un autre solvant, l'In, permettant de travailler dans une gamme de températures beaucoup plus faibles pour l'EPLES du Si ($<1000^\circ\text{C}$).

Deuxièmement, le flux parasite le plus contraignant concerne le transport de matière par gradient entre le substrat de croissance et le point froid du bain. Ce transfert reste prédominant même lorsque la configuration est isolée et que les gradients de température sont optimisés. Ainsi, le dispositif a été modifié pour que le substrat de croissance soit le point le plus froid du système. Pour cela, la solution proposée a été d'utiliser un seul substrat pour la saturation du bain et la croissance, et d'ajuster un gradient vertical positif dans le bain.

Enfin, pendant la phase de refroidissement, dans le cas où le solvant n'est pas complètement évacué en surface du substrat de croissance, une couche mince de Si peut croître, mais celle-ci présente de nombreuses inclusions de Sn dans la couche et à l'interface substrat-couche. Pour assurer une meilleure séparation du solvant et de la couche épitaxiée, le système mis en œuvre consiste à mettre en contact une pièce graphite en contact avec la surface de la couche épitaxiée, à la fin de l'étape de croissance.

Suite à la validation du nouveau dispositif expérimental, la cinétique d'évaporation a d'abord été étudiée, dans le cas de Sn pur, indépendamment de la cinétique de croissance. Les résultats démontrent que la géométrie du dispositif peut limiter le flux d'évaporation de Sn et dépend de la conductance de la cavité et de l'orifice d'évaporation, conforme aux prédictions du modèle. Après modification de la géométrie de la cavité d'évaporation pour s'affranchir de son influence, le modèle cinétique d'évaporation est vérifié. Le régime d'écoulement moléculaire libre est atteint dans l'enceinte du four et la loi de Langmuir est vérifiée sur toute la gamme de température étudiée.

Le modèle cinétique est alors vérifié dans sa globalité. Dans le cadre de cette étude, la croissance de couches minces de Si uniformes comprises entre 20 et 40 μm sur substrat monocristallin par EPLES est réalisée à partir de bains Sn-Si et In-Si sous vide secondaire. Le modèle cinétique de croissance est validé pour le bain Sn-Si sur toute la gamme de

température (1050-1200°C). En revanche, dans le cas de l'In, le modèle cinétique de croissance n'est pas vérifié au-delà de 980°C. A 1000°C, la réactivité avec le creuset en graphite devient non négligeable. La validation du modèle cinétique au-delà de 1000°C nécessite l'utilisation d'un autre creuset (en BN par exemple).

La morphologie des couches et la qualité structurale des couches obtenues en EPLES sont analysées sur substrat Si monocristallin d'orientation (111) et (100) et comparées avec l'EPL sur substrat Si d'orientation (111). D'après les résultats, L'EPLES permet la croissance de couche relativement homogène sur les substrats d'orientation (111) suivant les conditions de température et le solvant utilisé. Sur substrat Si (100), avec un bain In-Si à 961°C sous vide secondaire et une sursaturation importante du bain, la croissance est facettée. En revanche, avec un bain Sn-Si à 1117°C sous vide secondaire et une sursaturation faible du bain, la couche est homogène. D'autre part, la qualité cristalline des couches obtenues avec cette technique est aussi bonne qu'en EPL.

Ensuite, il est également possible d'obtenir des propriétés électriques (résistivité et durée de vie des porteurs majoritaires) comparables à celle obtenues en EPL, avec un dopage de la couche active compatible pour la réalisation de la base d'une cellule solaire à condition de ne pas contaminer le bain avec des impuretés dopantes tel que le bore. Des couches de type P, avec un bain dopé In et In/Ga sont obtenues avec une concentration en dopants proches de 10^{17} at.cm³.

Enfin l'application de la technique EPLES a été testée sur substrat multicristallin avec un bain In-Si à 961°C. Les résultats sont encourageants, la croissance a lieu sur l'ensemble du substrat, dans les zones dissoutes. La présence de défauts linéaires ou planaires dans le substrat n'altère pas la croissance de la couche épitaxiée. En revanche, la croissance est facettée (facettes (111)) au niveau des joints de grains, et des sillons apparaissent. On se retrouve dans une configuration « facette-facette » suivant l'approche de Duffar et Nadri [DUFFAR13]. La profondeur du sillon dépend de l'orientation des facettes et donc de l'orientation des grains adjacents.

Ces observations sont comparables à celles effectuées pour l'EPL du Si sur substrat multicristallin. Dans les régions où la couche épitaxiée est beaucoup plus mince, il peut y avoir un risque de court-circuit dans le cas d'une application PV, mais l'épaisseur minimale requise aux joints de grains n'est pas définie. D'autre part, la croissance facettée représente un inconvénient dans la mesure où le risque d'incorporation du solvant est plus grand dans le fond des sillons. Cependant si l'anisotropie de croissance est maîtrisée, elle peut devenir un avantage notamment pour la texturation de surface qui joue un rôle dans le confinement optique, comme explicité au chapitre I.

Bien que les conséquences du comportement de croissance aux joints de grains ou de l'anisotropie de croissance ne soient pas évaluées pour une application PV, des solutions techniques sont proposées pour de futures manipulations permettant de réduire ces effets, en variant les conditions de température, de pressions, ou de solubilité du Si dans le bain (en changeant de solvant).

Conclusion et perspectives

Une solution pour réduire la consommation de Si de haute pureté dans les cellules solaires à base de Si cristallin est de faire croître une couche active mince de hautes qualités sur un substrat à faible coût. L'Épitaxie en Phase Liquide (EPL) est l'une des techniques les plus appropriées, car la croissance est réalisée dans des conditions proches de l'équilibre avec une faible sursaturation du bain. Cependant, il est difficile de contrôler des gradients de températures et d'obtenir des couches épitaxiées homogènes, reproductibles sur de grandes surfaces. Pour contourner ce problème, une alternative est de développer des méthodes de croissance stationnaire et isotherme. Parmi les différentes variantes d'EPL rentrants dans cette catégorie, les travaux de thèse ont consisté à explorer plus particulièrement le procédé d'EPLES basé sur l'évaporation du solvant.

Pour cela, cette thèse s'est orientée sur deux axes principaux :

Le premier axe concerne la compréhension du procédé de croissance de couches minces de Si par EPLES à partir de la modélisation du transport de matière, permettant de rendre compte des cinétiques d'évaporation et de croissance du Si pour différents solvants en fonction des conditions de température et de pression dans l'enceinte.

Le deuxième axe concerne la mise en place d'un bâti expérimental et la conception de configurations d'études pour la validation du modèle et le développement d'une couche active de Si par EPLES sur substrat monocristallin et multicristallin, à partir de l'étude des paramètres expérimentaux de croissance influents en EPL tels que la température, la pression, l'atmosphère du four, les mouvements de convection et l'orientation cristalline du substrat.

Le but recherché est d'une part, de savoir si le caractère isotherme du procédé peut permettre d'élaborer des couches de Si plus homogène sur de larges surfaces compatibles avec les cellules actuelles ; et d'autre part, d'évaluer le potentiel d'une application du procédé sur les substrats Si de qualité métallurgique améliorée (UMG-Si) ou les substrats fabriqués à partir de poudres frittées. Au terme de cette étude, il sera possible de savoir si l'EPLES peut se présenter comme une alternative aux méthodes de croissance par EPL et par CVD.

Le second chapitre de cette thèse présente en détail les principaux critères concernant le choix du solvant, de l'atmosphère de croissance et du creuset permettant de définir plusieurs systèmes d'études et de concevoir un premier dispositif expérimental. En se basant uniquement sur l'analyse de critères thermodynamiques, l'Sn, l'In, le Cu et le Zn ont tout d'abord été sélectionnés comme solvants pour l'élaboration de couches minces de Si par EPLES entre 800 et 1200°C.

En EPL ou EPLES, la présence d'oxyde en surface du Si nuit au mouillage des solvants, mais surtout constitue une barrière à la dissolution et à la croissance du Si. Les conditions d'atmosphère, de température et de pression pour lesquelles il est possible d'assurer une atmosphère non oxydante pour le Si ont été déterminées. Suite aux calculs thermodynamiques et aux expériences de gouttes posées avec le système Sn-Si, il est démontré que le choix de l'atmosphère est limité par la condition de réduction de la silice. Avec le groupe de pompage et le gaz d'argon hydrogéné autorisée (Ar BIP/H₂ (2,5%)), la mouillabilité des solvants sur substrat Si n'est assurée qu'au-dessus de 920°C. Les calculs montrent également que l'utilisation d'un gaz avec 100% d'hydrogène ne suffit pas pour réduire la silice en dessous de 870°C. Les manipulations en dessous de cette température

nécessitent l'ajout d'un agent réducteur tel que l'Al dans le bain métallique. A partir de ces considérations, le Zn dont le flux d'évaporation est difficilement contrôlable à 900°C sous pression atmosphérique a été écarté. L'étude s'est donc restreinte aux trois autres solvants dont le flux d'évaporation est contrôlable sous vide, ce qui constitue finalement la vraie originalité de cette thèse.

En EPL, le choix du creuset s'oriente très souvent vers le graphite puisqu'il ne contamine pas le bain et le substrat en impuretés dopantes. Cependant, l'infiltration réactive du bain Sn-Si par la formation de SiC est mise en évidence au-dessus de 1100°C avec un bain Sn-Si et l'on peut s'attendre à une telle réactivité avec tous les alliages M-Si à cette température. Un revêtement en carbone pyrolytique peut être utilisé, à condition qu'il soit assez dense, pour limiter la réactivité en surface du creuset. Une autre alternative a été d'utiliser un creuset en nitrure de bore moins réactif avec le Si, qui présente en plus l'avantage de se séparer très facilement du bain. Bien que ce creuset contamine les couches épitaxiées en bore à des concentrations trop importantes pour envisager une application PV, l'utilisation de ce creuset a été conservée pour la compréhension du procédé d'EPLES.

Une fois les systèmes d'études définis, un premier dispositif expérimental a été conçu sur la base de la séparation des étapes de saturation, croissance et refroidissement, sur lesquelles s'appuient tous les procédés d'EPL classiques. Ce dispositif a d'abord été pensé pour la caractérisation électrique des couches épitaxiées, puisqu'il devait permettre l'élaboration de couches minces de type P ou N, indépendamment du substrat, pour la caractérisation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires entre autre. En parallèle, une procédure expérimentale pour le nettoyage des substrats et la croissance de Si par EPLES ou EPL a été mise en place.

=> Le choix des solvants est limité par les conditions atmosphériques autorisées pour garantir une atmosphère non oxydante et la volonté de se restreindre à des systèmes binaires. Ainsi la sélection de bains Sn-Si, In-Si et Cu-Si ont facilité la compréhension du procédé d'EPLES. Mais pour de futurs travaux, il serait pertinent de poursuivre également les expérimentations avec le zinc dont le flux d'évaporation est très élevé sous pression atmosphérique dès 800°C. En effet l'EPLES devient intéressante, d'un point de vue cinétique, par rapport à la CVD, en dessous de 1000°C. De plus, vis-à-vis de l'approche visée, il faut également tenir compte de la diffusion des impuretés du substrat dans la couche épitaxiée pendant la phase de croissance qui peut devenir difficilement contrôlable au-dessus de 1000°C. Le contrôle de l'évaporation peut se faire en ajoutant un solvant comme l'a fait Khukhryanskii et par le contrôle de la pression dans l'enceinte. Et l'aluminium peut être ajouté dans le bain pour enlever l'oxyde natif des substrats. Il faudra s'assurer au préalable que l'aluminium ségrège suffisamment dans le bain. Pour des premiers calculs, il est possible de s'appuyer sur les travaux d'Abdo et de Wang [ABDO07, WANG97].

Le troisième chapitre constitue le cœur de cette thèse puisqu'il développe un modèle analytique du procédé d'EPLES, en régime permanent, permettant de prédire la cinétique d'évaporation du solvant et de croissance du Si en fonction de la température, de la pression, pour les trois solvants sélectionnés. La philosophie du modèle repose sur la modélisation du transfert de matière par l'expression de la densité de flux molaire du solvant à travers les

différentes phases et interfaces du système (transport dans la phase gazeuse, évaporation au niveau de la surface libre, transport dans la phase liquide et rejet du solvant à l'interface solide-liquide).

Le transport dans la phase gazeuse est d'abord étudié et il est montré que plusieurs régimes d'écoulement peuvent être atteints en fonction de la pression dans l'enceinte et de la distance entre la surface libre et la paroi de condensation. Deux régimes d'écoulement sont étudiés. Le premier concerne le régime moléculaire libre pour lequel l'évaporation est maximale. Expérimentalement, ce régime est atteint pour une fusion du solvant sous vide secondaire et une distance entre la surface libre du bain et la paroi de condensation de l'ordre de quelques centimètres. La densité de flux d'évaporation est alors déterminée par la loi de Langmuir.

Pour les solvants fortement concentrés en Si, l'activité du solvant dans le bain peut réduire fortement la cinétique d'évaporation. Par exemple pour le bain Cu-Si dans la gamme de températures 1050 - 1200°C (27 - 49%*m*Si), l'activité du Cu est comprise entre 0,1 et 0,15. Il en résulte une densité de flux d'évaporation du Cu 7 à 10 fois plus faible que pour un bain constitué uniquement de Cu.

Concernant la surface de condensation, sa température doit être relativement élevée pour que la réflexion ou la réémission des particules au niveau de cette surface vienne limiter le flux d'évaporation. Dans le cas expérimental, son influence est négligeable.

En revanche, un paramètre important concerne la géométrie du dispositif expérimental pour l'évaporation. En effet sa conductance peut limiter significativement la densité de flux d'évaporation (facteur 2-3 dans le cas de la configuration expérimentale utilisée).

=> Un point critique du développement de la technique EPLES, à une plus grande échelle, sera donc d'ajuster une différence de température négative entre la surface libre du bain et la surface de condensation et une conductance élevée du dispositif pour une évaporation optimale du solvant, sans altérer pour autant l'homogénéité de la température dans la phase liquide.

Le deuxième régime d'écoulement étudié est le régime d'écoulement continu, dans une gamme de pression (1 à 10 mbar) où le transport du solvant dans la phase gazeuse se fait par diffusion. Ce régime d'écoulement est étudié dans le cas de l'In. Il est montré qu'à température constante, la densité de flux d'évaporation peut être contrôlée sensiblement en ajustant la pression du gaz dans l'enceinte. Par rapport à l'évaporation sous vide, la densité de flux d'évaporation est 40 fois plus faible à 1 mbar et 400 fois plus faible à 10 mbar. L'intérêt de travailler sous pression se présentera lorsqu'il sera nécessaire de contrôler le flux d'évaporation à hautes températures pour conserver un régime de transport dans le liquide limité par le transport de masse et non par la cinétique de surface qui conduit généralement à une anisotropie de la croissance.

La deuxième partie du chapitre concerne l'étude du transport dans la phase liquide. La notion de convection est tout d'abord abordée en considérant uniquement les effets de la convection naturelle thermique. Les critères permettant de stabiliser ou non les mouvements de convection sont également détaillés.

Le principal effet de la convection est l'homogénéisation de la composition de la phase liquide et la formation de couches limites au voisinage des interfaces du système, dans

lesquelles le transport de matière est diffusif. L'épaisseur de ces couches limites est d'autant plus faible que la vitesse moyenne du fluide dans le cœur du bain est élevée et donc que la différence de température radiale dans la phase liquide est importante, dans ce cas précis. Il est démontré que lorsque le transport est limité par la phase liquide, l'épaisseur des couches limites (ou plus généralement la convection), joue un rôle important sur la cinétique de croissance. Par exemple, pour le bain In-Si entre 1000 et 1150°C, la vitesse de croissance peut être 1,5 à 3 fois plus importante en régime convecto-diffusif que pour un régime diffusif pur.

Dans la dernière partie du chapitre la densité de flux globale du solvant est exprimée en régime permanent en considérant un régime moléculaire dans la phase gazeuse et un régime de transport convecto-diffusif dans la phase liquide. La vitesse de croissance, la sursaturation du bain, le critère de surfusion, la variation de volume et la vitesse de retrait de l'interface liquide-gaz, sont déterminés en fonction de la température pour les trois solvants sélectionnés. La modélisation analytique permet de déterminer l'étape limitant le transport du solvant en fonction de la température pour chaque solvant.

Le bain Sn-Si permet d'atteindre des vitesses de croissance comprises entre 1 et 50 $\mu\text{m/h}$ entre 1050°C et 1200°C avec une sursaturation relative du bain inférieure à 10%. Ainsi, des vitesses de croissance et une sursaturation comparables à celles obtenues en EPL avec ce même solvant sont atteintes [BALIGA86, KUHNLE96] mais pour des températures plus élevées, ce qui rend l'utilisation de ce solvant moins attractif. Jusqu'à 1150°C, le transport du Sn est limité par la cinétique d'évaporation à la surface libre du bain, avant d'être limité par le transport de masse dans la phase liquide. Le principal inconvénient de ce solvant est la faible solubilité du Si, qui se traduit par une faible cinétique de croissance mais surtout par une vitesse de retrait de la surface libre très élevée et donc une variation de volume de la phase liquide importante. De plus, le critère de surfusion indique qu'il faut imposer une différence de température positive dans la phase liquide comprise entre 0,5 et 7°C pour assurer la stabilité de la croissance.

Le bain Cu-Si permet d'atteindre des vitesses de croissance comprises entre 1 et 40 $\mu\text{m/h}$ et le critère de surfusion est identique à celui du bain Sn-Si sur la même gamme de température, ce qui rend l'utilisation de ce solvant moins attractif aussi. Le transport du Cu est limité par l'évaporation du solvant au niveau de la surface libre du bain sur toute la gamme de température. Bien que la solubilité du Si dans le Cu soit très élevée, cela ne compense pas la faible pression de vapeur saturante du solvant. En revanche, la sursaturation relative est très faible ($\ll 1\%$) avec ce bain et l'on peut s'attendre à une croissance plus homogène sur substrat multicristallin dans les zones intragrain [WANG96]. Ce solvant est également très intéressant dans la mesure où la vitesse de retrait de la surface libre est plus faible que la vitesse de croissance et que la variation de volume est négligeable.

Le bain In-Si permet d'atteindre des vitesses très élevées comprises entre 11 et 400 $\mu\text{m/h}$ en régime diffusif pur entre 950 et 1100°C, et entre 12 et 1000 $\mu\text{m/h}$ en régime convecto-diffusif et avec une sursaturation relative très élevée comprise entre 100 et 300%. A partir de 950°C, le transfert de l'In est limité par le transport de masse dans la phase liquide. Mais le modèle ne prend pas en compte la cinétique de surface. Entre 950°C et 1200°C, la diffusion des atomes en surface du substrat de Si peut limiter le transport de matière. Quoiqu'il en soit le modèle analytique montre qu'il est possible d'atteindre une forte

sursaturation avec ce solvant. En revanche, la solubilité du Si est très faible et le flux d'évaporation de l'In est très élevé. La première conséquence est qu'il faut appliquer un gradient de température positif très élevé supérieur à 20°C/cm pour une température du procédé supérieure à 1000°C pour assurer la stabilité de la croissance. La deuxième conséquence est que la vitesse de retrait de la surface libre est très importante ce qui se traduit par une très forte variation de volume.

Mais il est démontré que la variation de volume n'a pas d'influence significative sur le transport de matière dans la phase liquide, seulement sur la quantité maximale que l'on peut déposer.

=>Le modèle analytique d'EPLS du Si n'en est qu'à sa première version, il peut donc encore être amélioré. Vu l'importance expérimentale de la préparation de surface en EPL et en EPLES, il pourrait être intéressant d'élargir le modèle et de prévoir la cinétique de dissolution du substrat en fonction du solvant, de la température et des mouvements de convections dans la phase liquide.

=>Mais en priorité, il serait judicieux de reprendre la démarche en fin du chapitre et d'évaluer la densité de flux globale du solvant, la cinétique d'évaporation et de croissance en régime permanent en considérant cette fois-ci un régime continu dans la phase gazeuse dans le cas d'un bain In-Si pour une pression d'1mbar.

=>Le dopage des couches épitaxiées nécessite l'ajout d'un dopant dans la phase liquide, tel que le Ga ou le B pour un dopage de type P, ou le Sb ou le P pour un dopage de type N. Afin de prévoir le profil de concentration en dopant dans la couche épitaxiée, il serait utile de modéliser la variation de concentration du dopant utilisé pendant la phase de croissance en fonction de la variation de volume de la phase liquide induit par l'évaporation du solvant, et du flux d'évaporation du dopant qui va dépendre de son coefficient de séparation dans le solvant.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la croissance de couches minces de Si par EPLES. Tout d'abord, l'analyse des profils de dissolution des substrats couplée à la modélisation thermique et la simulation des mouvements de convection dans la phase liquide a démontré que la dissolution prolongée et l'inhomogénéité de dissolution sont associées aux différentes boucles de convection. Dans notre cas, la convection dans la phase liquide est induite au premier ordre par le chauffage électromagnétique. Pour optimiser le couplage électromagnétique et permettre une dissolution homogène du substrat, la solution a été de réduire le diamètre de la phase liquide et d'ajouter un écran électromagnétique en MoSi₂ avec une profondeur de pénétration plus faible.

D'autre part, il est également démontré à la fin de ce chapitre que pour assurer une bonne qualité structurale de la couche épitaxiée, le substrat doit être préalablement dissous en plus d'être désoxydée. Ce point a déjà mis en évidence dans plusieurs travaux en EPL.

=>La dissolution du substrat est donc une étape très importante du procédé d'EPLES qui nécessite d'être approfondie. Vu l'application visée, il serait intéressant de déterminer l'épaisseur maximale qu'il est possible de dissoudre en fonction de la concentration et de la nature des impuretés présentes dans le substrat. A priori, les impuretés métalliques vont pouvoir ségréger dans le solvant métallique et certaines pourront être éliminées par

évaporation. En revanche, les impuretés dopantes, tel que le B, dont le coefficient de ségrégation est proche de 1 risquent de poser problème dans le contrôle du dopage de la couche épitaxiée. De plus, cette impureté ne s'évapore pas et son accumulation dans le solvant rendra le bain, à terme, inutilisable.

=>D'autre part, pour optimiser l'épaisseur dissoute, il faut que la dissolution du substrat soit la plus homogène possible, ce qui implique d'avoir un brassage homogène de la phase liquide. Dans le cas présent, la convection électromagnétique a été éliminée car il n'est pas possible de contrôler des mouvements de convection homogènes en surface du substrat.

La convection forcée du bain ne doit pas, pour autant, être écartée dans la mesure où elle peut améliorer considérablement le transport du soluté dans la phase liquide ; et augmenter la vitesse de croissance du Si, dans le cas où le transport du solvant est limité par la phase liquide (cas du bain In-Si). Dans cette perspective, la convection forcée du bain par rotation du creuset ou du substrat est une piste à explorer [MERCIER09].

Ensuite l'analyse des différents flux parasites dans la phase liquide a permis de mettre en évidence que le flux de Si consommé par le graphite suivant la réaction de formation du SiC n'est pas négligeable. Plusieurs solutions ont été testées pour réduire la réactivité du bain avec le creuset. Tout d'abord, un revêtement en carbone pyrolytique a été déposé pour supprimer l'infiltration du bain dans le creuset et limiter la réactivité du bain uniquement en surface. Ensuite, la solution a été de remplacer le creuset en graphite par un creuset en nitrure de bore moins réactif. Enfin la dernière solution envisagée a consisté à changer de solvant en se tournant vers l'In dans lequel la solubilité du Si est faible et qui permet de travailler dans une gamme de températures beaucoup plus faible, accompagnée d'une réactivité plus faible entre le silicium et le graphite..

=> Pour de futurs travaux, d'autres solutions technologiques serait intéressantes à mettre en place et à tester pour limiter la réactivité du bain avec le creuset. Tout d'abord, il serait intéressant de vérifier si le fait d'augmenter la surface d'évaporation (utilisation de creuset en forme de T) et d'augmenter de ce fait le flux d'évaporation peut permettre de négliger le flux de Si consommé par le creuset. Par ailleurs, cette solution pourrait permettre de compenser la limitation de flux induite par la conductance du dispositif d'évaporation.

Le second flux de Si parasite concerne le transfert de matière par différence de température entre le substrat de croissance et le point le plus froid du système. Ce flux reste prédominant même lorsque le dispositif est isolé et que les gradients de température sont optimisés ($3^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$). Il faudrait pouvoir ajuster une différence de température inférieure à 1°C entre le point le plus chaud et le plus froid du système. Pour contourner ce problème, la solution a été d'utiliser un seul substrat pour réaliser la saturation du bain puis la croissance, et le dispositif a été ajusté pour que la température de la surface du substrat soit la plus froide, et celle de la surface libre la plus chaude. La valeur du gradient de température vertical est choisie en fonction du critère de surfusion à la température de croissance.

=> Le transfert de température constitue un second point critique du développement de la technique EPLES et remet en question la possibilité de pouvoir réaliser un traitement collectif de plusieurs substrats dans la même phase liquide. Même si il est possible techniquement d'assurer une température homogène dans toute la phase liquide, ce critère

d'homogénéité s'oppose au critère de surfusion qui nécessite d'imposer un gradient de température au voisinage de l'interface de croissance pour assurer la stabilité.

Enfin, il est montré qu'il est primordial d'éliminer le bain en surface du substrat avant d'entamer la phase de refroidissement. En effet, dans le cas où le solvant reste en surface du substrat pendant la phase de refroidissement, une couche de Si de mauvaise qualité peut croître. La solution dans le cadre de ce travail a été de plonger dans la phase liquide un plateau en graphite mis en contact avec la surface de la couche épitaxiée avant le début de la phase de refroidissement.

Dans un second dispositif, prenant en compte les améliorations technologiques permettant la minimisation des flux parasites, le modèle analytique est validé en suivant la même démarche que pour son développement. Ainsi la cinétique d'évaporation du solvant a d'abord été étudiée indépendamment de la croissance. Les résultats démontrent que la densité de flux d'évaporation est limitée par la géométrie du dispositif et permettent de valider la méthode de calcul pour l'évaluation de la conductance d'une cavité cylindrique. Des essais d'évaporation sont réalisés avec l'Sn et permettent de vérifier que le vide secondaire atteint dans l'enceinte du four est suffisant pour supposer un régime moléculaire libre et appliquer la loi de Langmuir. Le modèle cinétique d'évaporation est vérifié pour l'Sn entre 950°C et 1200°C. L'influence de la présence d'un gaz sur le transport du solvant dans la phase gazeuse en régime continu est également étudiée. Il est montré que les résultats sont en accord avec les valeurs théoriques déterminées dans le cas d'un transport purement diffusif.

Des expériences de croissance avec des bains Sn-Si et In-Si sous vide secondaire sont ensuite réalisées pour vérifier la cinétique de croissance. Des couches épitaxiées de Si uniformes comprises entre 20 et 40 μm sont alors obtenues par EPLES sur substrat monocristallin (111). Les vitesses de croissance expérimentales atteintes sont comprises entre 10 et 20 $\mu\text{m/h}$, sont conformes aux prédictions du modèle cinétique et permettent de valider le modèle sur toute la gamme de température étudiée pour le bain Sn-Si et jusqu'à 980°C pour le bain d'In-Si.

=> Aucune expérience de croissance n'a été réalisée avec le bain In-Si au-dessus de 1000°C, ce qui est dû en partie à la réactivité du bain avec le creuset en graphite et la difficulté d'imposer un gradient de température conforme au critère de surfusion. Cependant ces travaux doivent être menés car le modèle ne prend pas en compte la cinétique de surface et il est nécessaire de déterminer expérimentalement la vitesse limite de croissance qu'il est possible d'atteindre en EPLES avec un bain In-Si.

La morphologie et l'aspect de surface des couches réalisées par EPLES sont analysées sur substrat monocristallin (111) et (100).

Sur substrat Si (111), les couches sont continues et relativement homogènes avec la formation et la propagation de marches de croissance à la surface du substrat caractéristique du mode de croissance Frank-Van der Merwe (FVM). Sur substrat Si (100) la morphologie de la couche dépend de la température du procédé et de la sursaturation du bain. Avec un bain In-Si à 961°C et une sursaturation relative de l'ordre de 100%, la croissance est facettée suivant les plans les plus stables (111) à l'interface solide-liquide. En revanche, avec un bain Sn-Si à 1117°C et une sursaturation relative de l'ordre de 4%, la croissance est homogène.

La qualité structurale est déterminée à partir de la caractérisation des principaux défauts rencontrés en épitaxie (dislocations, fautes d'empilement et inclusions). La qualité cristalline des couches épitaxiées par EPLES est aussi bonne qu'en EPL.

Il est démontré qu'en EPLES ou en EPL, la densité d'inclusions est plus importante dans les couches actives réalisées à partir d'un bain In-Si, ce qui est lié à la faible solubilité du Si dans le bain et la forte sursaturation du bain.

La densité et la mobilité des porteurs majoritaires dans les couches épitaxiées ont été caractérisées par effet Hall, à partir de la croissance de couches sur substrat très résistif. Les résultats montrent que ces propriétés électriques sont comparables à celles obtenues en EPL, à condition de ne pas contaminer le bain en impuretés dopantes tel que le bore. Des couches de type P, avec un bain dopé In et In/Ga ont été réalisés par EPLES avec une concentration en dopants proches de 10^{17} at.cm³, compatible avec une application PV.

Cependant dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible d'évaluer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Pour mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires, le substrat doit être fortement dopé de manière à pouvoir affirmer que les porteurs photogénérés lors de la mesure ne sont issus que de la couche épitaxiée. Avec le dispositif expérimental, le substrat utilisé pour la saturation est aussi utilisé pour la croissance par épitaxie. Ainsi en utilisant un substrat dopé P(B) (0,001-0,005 Ω .cm), le bain est trop dopé pour réaliser des couches épitaxiées caractérisables.

=> La durée de vie ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est un paramètre clef pour évaluer les performances d'un matériau photovoltaïque, il est donc indispensable de caractériser cette propriété pour pouvoir conclure sur le potentiel de l'EPLES pour des applications PV. Dans de prochains travaux, il serait intéressant de remplacer les substrats dopés P(B) par des substrats dopés P(Ga) ou P(Sb). En effet, le Ga et le Sb ségrégent beaucoup mieux dans le bain In-Si, ce qui permettrait de réaliser des structures P^{++}/P ou N^{++}/N caractérisables avec les méthodes MW-PCD et QSSPC. A partir de ces structures, il pourra également être possible de réaliser des cellules pour mesurer la réponse spectrale ou de réaliser la caractéristique $I(V)$, permettant de caractériser la qualité du matériau.

Dans la dernière partie du chapitre IV, l'application de la technique EPLES est testée sur substrat multicristallin à partir d'un bain In-Si à 961°C. Les résultats montrent tout d'abord qu'il n'y a pas de dissolution préférentielle suivant l'orientation des grains ou au niveau des joints de grains. Ensuite la croissance a eu lieu sur toutes les orientations cristallines du substrat. Sur la plupart des grains, la croissance est facettée dans les zones intragrain ce qui est lié à la forte sursaturation du bain In-Si. La caractérisation des défauts cristallins montrent que le comportement de l'épitaxie est différent suivant le type de défauts. La présence de défaut linéaires ou planaires n'a pas d'influence notable sur la croissance. En revanche des facettes (111) apparaissent au niveau des joints de grains et forment des sillons dont la hauteur varie suivant le joint de grains. Ces observations sont comparables à celles effectuées pour l'EPL du Si sur substrat multicristallin.

Suivant l'approche Duffar et Nadri [DUFFAR13], le fond du sillon formé par l'intersection des facettes (111) de chaque grain va croître à la même vitesse que l'interface de croissance solide-liquide dans la zone intragrain et il est possible de prévoir quantitativement

la hauteur du sillon ou la largeur du sillon en fonction de l'orientation des grains adjacents et du gradient de concentration dans le sillon. Cependant ce problème doit être résolu numériquement.

=> *L'approche de Duffar et Nadri est très intéressante puisqu'elle permet de quantifier le comportement de l'épitaxie au niveau des joints de grains. Mais elle doit tout d'abord être validée expérimentalement en réalisant d'autres expériences de croissance à des températures identiques avec le même bain sur le même substrat en variant le temps du palier de croissance.*

=> *Ensuite la croissance du Si par EPLES sur substrat multicristallin nécessite une étude approfondie. Il serait intéressant de mener une étude comparative avec les trois solvants sélectionnés (Sn-Si, In-Si et Cu-Si), à vitesse de croissance constante entre 1100 et 1200°C (ce qui implique de travailler sous flux d'Ar pour le bain In-Si) en caractérisant systématiquement la dissolution du substrat et la morphologie de la couche au niveau des joints de grains, l'aspect de surface dans les zones intragrain, la densité de défauts (en particulier les inclusions de solvants), et l'incorporation du solvant dans la couche épitaxiée. De cette façon, il sera possible de comprendre clairement l'influence de la solubilité du Si et de la sursaturation sur la morphologie de croissance.*

=> *L'influence des joints de grains sur les propriétés électriques d'une cellule est bien connue. En revanche, l'effet de la hauteur de la couche épitaxiée au niveau des joints de grains sur les propriétés PV n'est pas quantifié. Il serait intéressant de pouvoir caractériser l'impact sur les propriétés électriques des différents joints en fonction de la hauteur épitaxiée localement et de la nature du joint de grain en réalisant par exemple des cartographies de durée de vie [WAGNER97].*

D'une manière générale, les résultats obtenus en EPLES montrent que le fait de changer de méthode de sursaturation n'a pas d'influence significative sur les propriétés morphologiques, structurales et électriques par rapport à l'EPL classique. Ce résultat est donc très positif étant donné la qualité structurale et électrique reconnue pour les couches EPL.

Nos résultats expérimentaux ne montrent pas d'augmentation significative de la productivité de l'épitaxie. Néanmoins le potentiel reste ouvert comme le montrent les vitesses de dépôt élevées attendues d'après le modèle dans certaines conditions (bain In-Si).

Pour prétendre conclure sur l'intérêt de l'EPLES pour l'application au Si PV en évaluant une possibilité de productivité élevée, l'étude menée dans le cadre de cette thèse devra être poursuivie sur un concept compatible avec de larges surfaces (hors d'un système 1D), à plus hautes températures avec des modifications techniques réduisant les flux parasites de consommation du Si lors de l'épitaxie.

Annexes

Annexe A : Conversion photovoltaïque

I Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

L'absorption des photons incidents génère dans le matériau photovoltaïque des paires électron-trou. Il faut ensuite réussir à collecter ces porteurs pour les utiliser dans un circuit électrique extérieur. Pour dissocier les paires électron-trou créées, on applique un champ électrique permanent créé par une jonction P-N. Ci-dessous, le schéma de principe d'une cellule photovoltaïque (Figure A.1).

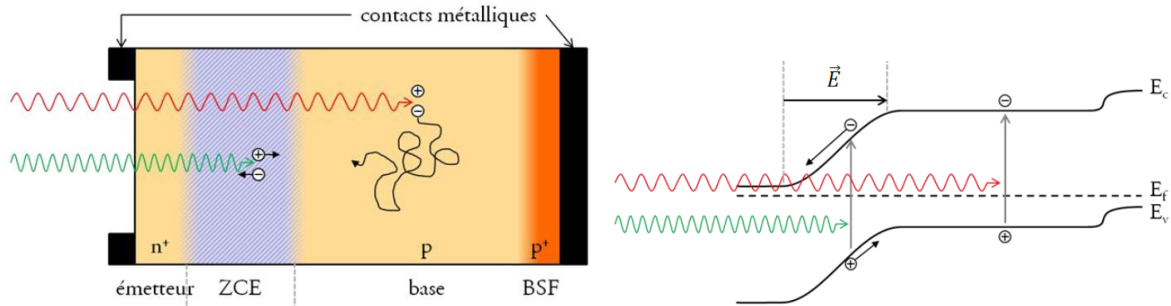


Figure A1: Schéma d'une cellule photovoltaïque de type P (image de gauche) et schéma de la structure de bandes correspondante (image de droite).

Dans l'obscurité, à l'établissement d'une jonction P-N, les porteurs majoritaires sont repoussés de leur zone respective, les électrons diffusent vers la zone N et les trous vers la zone P. De par ce phénomène, on voit apparaître une zone de charge d'espace (ZCE). Cette ZCE est exempte de charges mobiles, seules demeurent les charges fixes. Les charges constituées par les ions fixes sont à l'origine d'un champ électrique dans la zone de transition. Il tend à maintenir les porteurs majoritaires dans leurs zones respectives conduisant à un équilibre.

Sous éclairage, les photons incidents créent des porteurs dans toutes les zones précitées. Dans les zones P et N, les porteurs minoritaires atteignant la ZCE sont envoyés dans la zone P pour les trous et dans la zone N pour les électrons. Le photo-courant généré est un photo-courant de diffusion. Dans la ZCE, les paires électron-trou sont dissociées par le champ. Comme précédemment, les électrons rejoignent la zone N et les trous la zone P. Le photo-courant généré est un photo-courant de génération. Le courant photo-généré est la somme de ces deux types de photo-courants.

Le courant aux bornes de la diode est la différence du courant photo-généré et du courant sous obscurité.

$$J(V) = J_{ph} - J_{obs}(V) \quad A.1$$

On peut écrire cette équation sous la forme :

$$J(V) = J_{ph} - J_s \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad A.2$$

Avec J_s la densité de courant de saturation de la diode, q la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann, T température en K.

Les caractéristiques J - V de la cellule sous obscurité et sous éclaircissement ont l'allure suivante (Figure A.2).

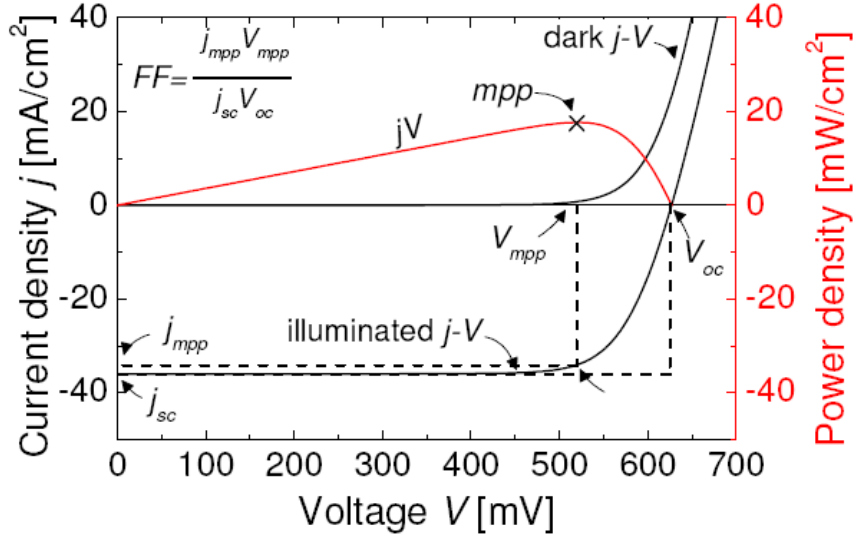


Figure A.2: Caractéristiques densité de courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclaircissement et sous obscurité et caractéristique densité de puissance-tension (d'après [METTE07]).

Plusieurs paramètres importants caractérisent la courbe densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque :

- V_{oc} : Tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule sous éclaircissement et sans circuit de charge,
- J_{sc} : Densité de courant de court-circuit,
- J_{mpp} et V_{mpp} : Densité de courant et tension qui correspondent à la puissance maximale, P_m fournie par la cellule photovoltaïque,
- FF : Facteur de forme qui détermine la qualité électrique de la cellule.

$$FF = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{V_{oc} J_{sc}} \quad A.3$$

- η : Rendement de la cellule qui correspond au rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{V_{mpp} I_{mpp}}{P_i} = \frac{FF V_{oc} J_{sc}}{P_i} \quad A.4$$

Avec P_i , puissance incidente reçue par unité de surface.

Sous éclairage, il est donc possible de récupérer un courant et une tension à partir de la jonction. La puissance utile correspond à la puissance maximale que l'on peut obtenir en adaptant au mieux la charge aux bornes de la jonction.

La caractéristique densité de courant-tension peut être décrite par le modèle de la jonction P-N si l'on prend seulement en compte les principes physiques de base du transport des porteurs de charges. Cependant la caractéristique d'une cellule solaire réelle est aussi influencée par des résistances séries r_s et des résistances parallèles r_p .

On peut modéliser une cellule solaire par le circuit électrique suivant (Figure A.3) :

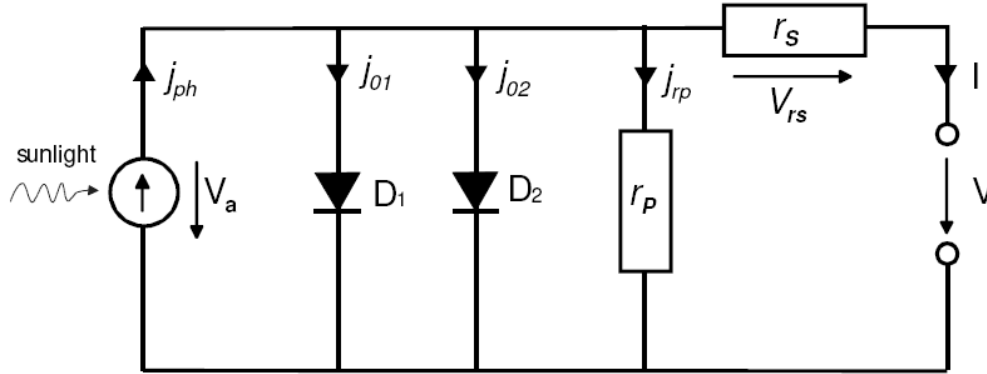


Figure A.3: Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque. Les diodes (D_1 et D_2) représentent les courants de recombinaison dans l'émetteur et la base (J_{01}) et la ZCE (J_{02}). Et les résistances séries (r_s) et parallèle (r_p) traduisent les pertes électriques (d'après [METTE07]).

La deuxième diode connectée en parallèle, modélise la recombinaison dans la ZCE dans l'hypothèse d'un centre de recombinaison unique au milieu de la bande interdite et un taux de recombinaison constant dans la zone de charge d'espace. L'expression du modèle est le suivant :

$$J(V) = J_{01} \exp\left(\left(\frac{q(V - |J r_s|)}{n_1 k T}\right) - 1\right) + J_{02} \exp\left(\left(\frac{q(V - |J r_s|)}{n_2 k T}\right) - 1\right) + \frac{V - |J r_s|}{r_p} - J_{ph} \quad A.5$$

Avec :

- J_{01} : densité de courant de recombinaison dans l'émetteur et la base,
- J_{02} : densité de courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace,
- n_1 et n_2 : facteur d'idéalité des diodes D_1 et D_2 .

La résistance série dans une cellule solaire est la somme de plusieurs contributions: premièrement, les résistances de l'émetteur et de la base de la cellule solaire, d'autre part, les résistances de contact entre le métal et le Si, et enfin la résistance des grilles métalliques en face avant et arrière. Le principal impact de la résistance série est la réduction du facteur de forme, et pour des valeurs excessivement élevées la réduction du courant de court-circuit.

La résistance parallèle est généralement due à des défauts de fabrication, plutôt qu'une mauvaise conception des cellules solaires. Les faibles résistances parallèles provoquent des

pertes de puissance dans les cellules solaires en fournissant un chemin alternatif au courant généré par la lumière. Ce qui réduit la quantité de courant circulant dans la jonction des cellules solaires et réduit la tension aux bornes de la cellule solaire. L'effet d'une résistance parallèle est particulièrement sévère pour les faibles luminosités. Les effets des résistances série et parallèle sur la caractéristique J-V sont illustrés sur la figure A.4.

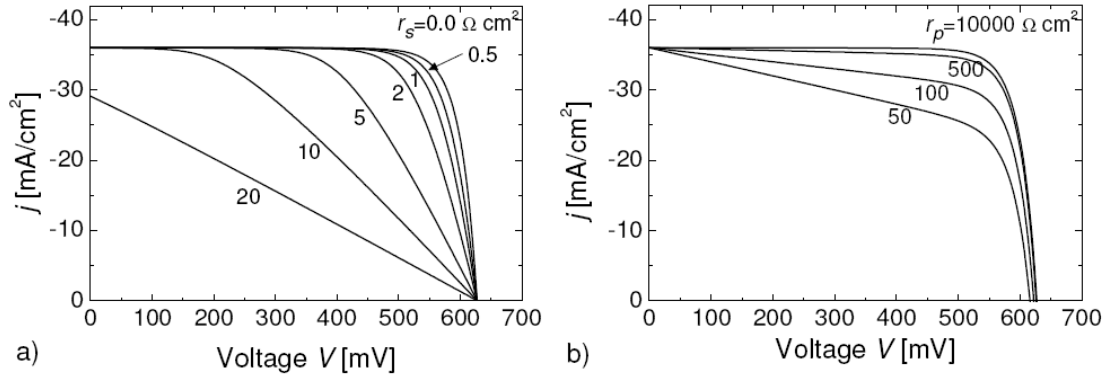


Figure A.4: Effet de la résistance en série r_s (a) et de la résistance en parallèle sur la caractéristique J-V (d'après [METTE07]).

II Limitations physique et technologique du rendement

Pour générer des paires électron-trou et récupérer un courant, il faut avoir des photons avec une énergie supérieure au gap du semi-conducteur. Il faut également pouvoir collecter les porteurs minoritaires générés avant qu'ils ne se recombinent. Il est bien évident que la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique n'est pas totale. En prenant en compte les différents facteurs de pertes, le rendement peut être exprimé de la façon suivante [DUPUIS09]:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \frac{E_g}{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda} \frac{qV_{oc}}{E_g} FF(1-R) \frac{(S - S_{\text{métal}})}{S} \eta_{\alpha} \eta_{col} \quad \text{A.6}$$

➤ 1er terme : Absorption incomplète des photons.

Les photons ayant une énergie inférieure au gap du matériau ne peuvent pas générer de paire électron-trou (Figure A.5 zone B). Ainsi le domaine infrarouge au-delà de 1100 nm, qui représente environ 27% de l'énergie incidente, ne peut être utilisé par la cellule.

➤ 2e terme : excès d'énergie des photons.

Un photon avec une énergie supérieure au gap du matériau va générer une paire électron-trou mais l'excès d'énergie par rapport au gap sera perdu par thermalisation des porteurs créés (figure A.5 zone A). Pour le Si, 28% de la puissance est ainsi dissipée notamment dans les domaines visible et ultraviolet.

➤ **3e terme : facteur de tension.**

Le facteur de tension est le rapport entre la tension de circuit ouvert (V_{OC}) par la tension de gap E_g/q . La tension d'une cellule ne correspond qu'à une fraction de sa tension de gap notamment à cause des recombinaisons Auger ou encore de la température de la cellule [SZLUFCH97].

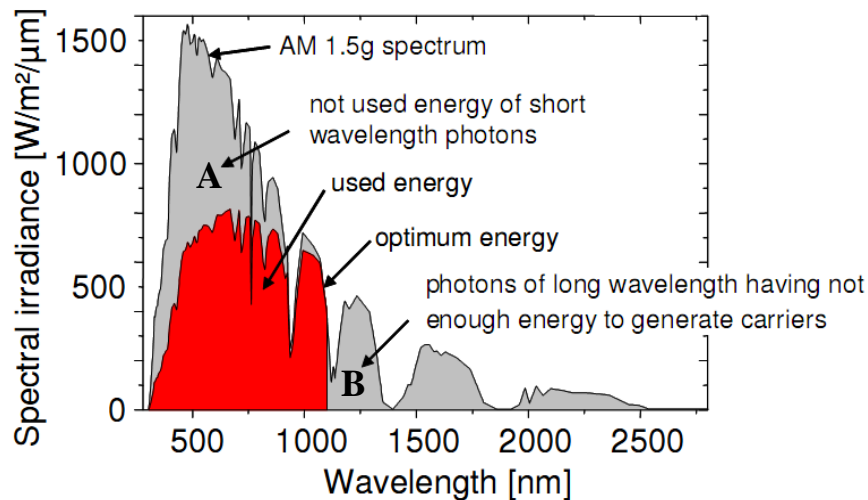


Figure A.5: Courbe de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde (AM1.5G). Le spectre utile du Si est illustré en rouge. La partie B correspond aux pertes optiques des photons ayant une énergie inférieure au gap du Si. La partie A est la zone des pertes liées à la thermalisation des électrons issus de photons énergétiques.

➤ **4e terme : facteur de forme.**

Ce facteur est lié à la forme de la caractéristique densité de courant-tension de la cellule régie par les équations de Boltzmann (Figure A.3). Il dépend des résistances série et parallèle de la cellule. Du fait du caractère exponentiel de cette dernière, il lui est impossible d'être rectangulaire. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme vaudrait 0,89 (contre 1 pour une caractéristique J - V rectangulaire) [SZLUFCH97]. Les pertes évoquées sont toutes dues à la physique de la cellule et sont inévitables dès lors qu'il s'agit d'une cellule de Si cristallin. Elles ramènent le rendement à une valeur maximale théorique de 29 % [SWANSON05].

➤ **5e terme : réflexion à la surface de la cellule.**

Le coefficient de réflexion R du semi-conducteur n'est pas nul, une partie du flux incident est réfléchi et donc perdue. Le coefficient de réflexion est voisin de 40% pour le Si monocristallin poli optique. Une texturisation et une couche antireflet permettent de réduire ce coefficient en dessous de 5%.

➤ **6e terme : taux d'ombrage de la surface active de la cellule.**

Le dépôt des contacts métalliques nécessaires pour collecter les charges photogénérées entraîne un taux d'ombrage $S_{\text{métal}}/S_{\text{cellule}}$ qui est « perdu » pour la conversion photovoltaïque.

➤ **7e terme : rendement d'absorption.**

L'épaisseur finie des cellules peut limiter l'absorption de certains photons. Dans le cas du Si, du fait de son gap indirect, les photons infrarouges sont particulièrement exposés à ce problème. Un confinement optique peut être réalisé pour réduire ces pertes.

➤ **8e terme : rendement de collecte.**

Le rendement de collecte correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total de charges photogénérées. Ce terme prend en compte les recombinaisons électrons-trous en volume et en surface de la cellule. Il dépend directement de la durée de vie des porteurs minoritaires τ (temps moyen entre la génération et la recombinaison d'un porteur et donc de leur longueur de diffusion L via la relation $L = (D\tau)^{1/2}$ avec D coefficient de diffusion. Pour le Si multicristallin, L est de l'ordre de la centaine de μm pour les électrons. Il existe différents mécanismes de recombinaison, leur importance relative est donnée dans la Figure A.7 :

La recombinaison radiative est le procédé inverse à la photogénération : un électron et un trou se recombinent pour donner un photon ayant une énergie égale au gap du Si. Dans les conditions de fonctionnement des cellules en Si, ce mode de recombinaison est négligeable.

La recombinaison Auger est un phénomène à trois particules : l'énergie de la recombinaison bande à bande de l'électron et du trou va être transférée à un électron de la bande de conduction ou à un trou de la bande de valence. Cette énergie est par la suite dissipée par thermalisation. L'influence de ce type de recombinaison n'est significative qu'à haut niveau d'injection, comme pour les cellules sous lumière concentrée, ou à haut niveau de dopage, comme dans les émetteurs. La durée de vie des porteurs varie alors en $1/N^2$ avec N la densité de porteurs.

La recombinaison en volume due aux défauts, ou recombinaison SRH pour Shockley Read-Hall : les défauts cristallins et les impuretés créent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. Ces niveaux facilitent la recombinaison par un mécanisme en deux étapes. Un électron va par exemple se relaxer de la bande de conduction vers le niveau discret, puis à nouveau vers la bande de valence pour se recombiner avec un trou. C'est pour cette raison que les impuretés et défauts cristallins sont à éviter dans une cellule solaire. Les joints de grains sont également des zones très recombinantes par ce mécanisme.

La recombinaison de surface est elle aussi due aux défauts. En surface, la discontinuité du milieu cristallin cause la présence de nombreuses liaisons pendantes, qui sont autant de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, et causent des recombinaisons par le mécanisme en deux étapes mentionné ci-dessus.

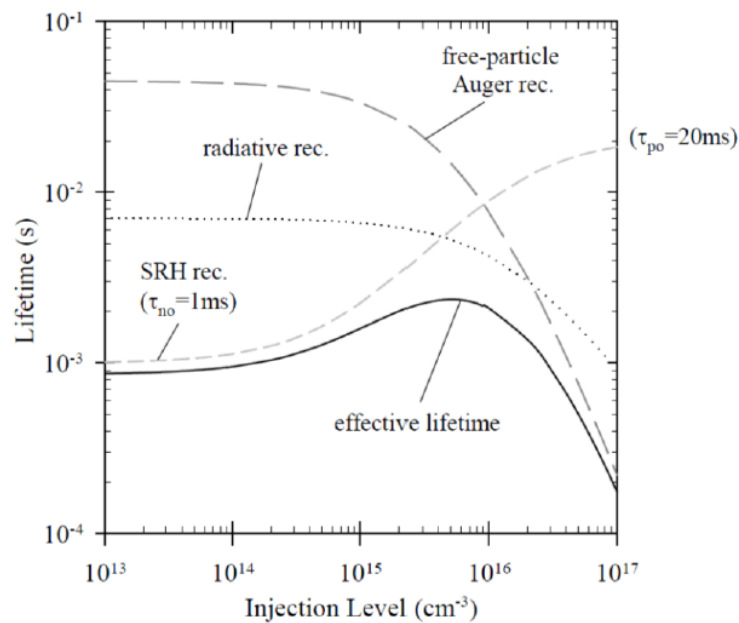


Figure A.7 : Coefficient d'absorption et profondeur de pénétration de la lumière dans le Si cristallin en fonction de la longueur d'onde à 300K.

Les facteurs de pertes sont donc liés d'une part à des limitations propres au matériau (du 1^{er} au 3^{ème} terme) et d'autre part à la technologie d'élaboration de la cellule (du 4^{ème} au 8^{ème} terme). C'est sur ces derniers que portent la majorité des optimisations des cellules photovoltaïques.

III Limitation des pertes : le cas de la cellule en silicium classique

La recherche et les techniques actuelles ont permis de réduire, parfois significativement, les pertes de rendement. La figure A.7 représente la coupe d'une cellule photovoltaïque en Si « classique » qui comprend les optimisations industrielles les plus courantes [DUPUIS09].

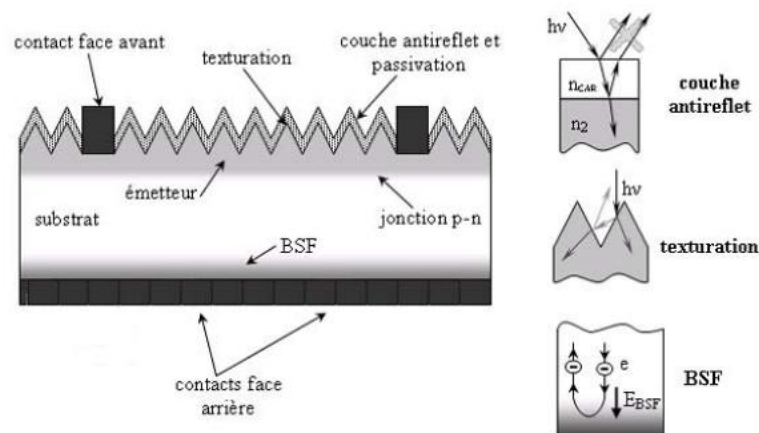


Figure A.7 : Structure d'une cellule photovoltaïque en Si.

➤ **L'émetteur et la base**

L'émetteur (dopage type N) est réalisé par dopage en surface d'un substrat de Si de type P. La partie dopée P du substrat (c'est-à-dire la majeure partie de celui-ci sauf la surface) constitue la base. L'interface de ces deux zones est celle d'une jonction P-N qui permet de dissocier les paires électron-trou créées. L'épaisseur totale de la cellule est actuellement proche de 170 μm . Les trous photogénérés ayant une longueur de diffusion (L_p) plus faible que celle des électrons (L_n), on réalise en pratique un émetteur de faible épaisseur (0,2 - 0,3 μm) mais fortement dopé type N ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et une base de plus grande épaisseur faiblement dopée type P ($\sim 10^{15}$ à 10^{16} cm^{-3}). Le fort dopage de l'émetteur permet de limiter la résistance du contact métal-semi-conducteur (créée par la connexion entre les contacts métalliques et l'émetteur) et de créer un champ électrique suffisant au niveau de la ZCE.

➤ **La texturisation de la surface**

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule. La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides. La texturisation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité. Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturisation mécanique, plasma ou laser. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effective de 40 % à moins de 10 %.

➤ **Les contacts face avant et face arrière**

Les contacts constituent la structure de collecte qui récupère et envoie les porteurs photogénérés vers le circuit externe. Pour assurer efficacement ce rôle, les contacts doivent être ohmiques. De mauvais contacts, entraînant une forte résistance série, auront une répercussion sur le facteur de forme de la cellule et sur le courant récupéré.

➤ **La couche antireflet.**

La texturisation de la surface de la cellule permet de limiter les réflexions face avant. Pour réduire encore la réflexion, une couche antireflet (CAR) est ajoutée. L'indice et l'épaisseur de cette couche sont ajustés pour obtenir une lame quart d'onde, l'objectif étant de minimiser le coefficient de réflexion de la cellule en créant des interférences destructives.

➤ **La passivation.**

Sur les surfaces de la cellule, le réseau cristallin s'interrompt brutalement. Certaines liaisons électroniques du Si sont pendantes et deviennent des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. A ces liaisons s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal (dislocations...).

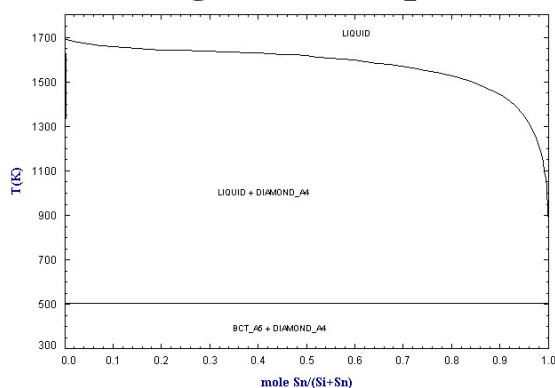
La passivation consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, sources de recombinaisons.

➤ **Le BSF**

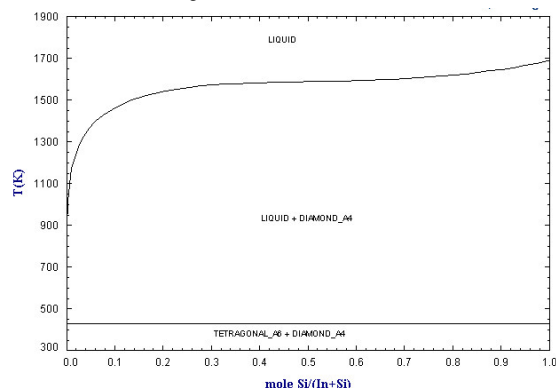
Le BSF (Back Surface Field) est la méthode la plus utilisée pour réduire le taux de recombinaisons en face arrière. On dope fortement la zone de contact arrière, ainsi, il y a création d'une barrière de potentiel entre le BSF et la base qui entraîne le confinement des porteurs minoritaires dans la base, les éloignant des contacts ohmiques où la vitesse de recombinaison en surface est très élevée. L'efficacité du BSF se traduit par une augmentation de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit. La réalisation du BSF se fait au travers de la métallisation de la face arrière. On recuit le dépôt d'aluminium déposé pleine plaque sur la face arrière pour la réalisation du contact. Un alliage Al-Si dopé de fine épaisseur en face arrière de la cellule va être créé. On peut aussi doper cette zone grâce à du bore.

Annexe B : Propriétés des solvants

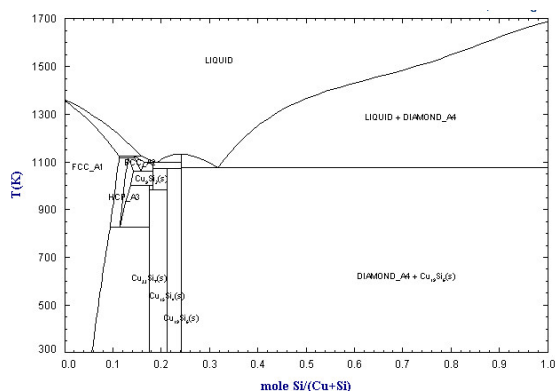
I Diagramme de phases binaires de systèmes Si-M



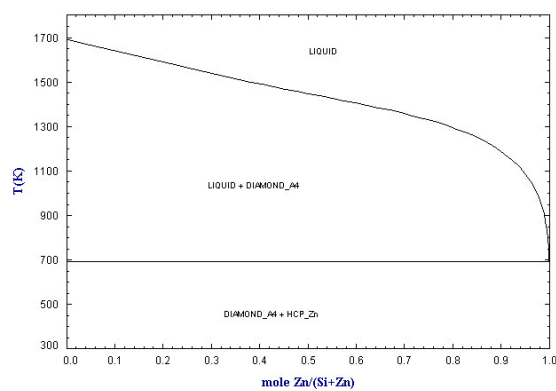
Si-Sn
[ALLPHASEDIAGRAMS14]



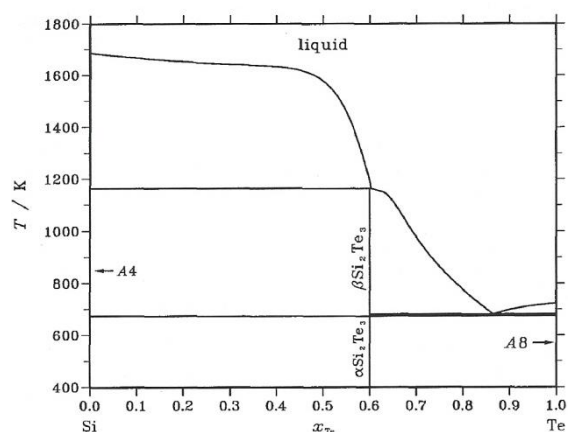
In-Si
[ALLPHASEDIAGRAMS14]



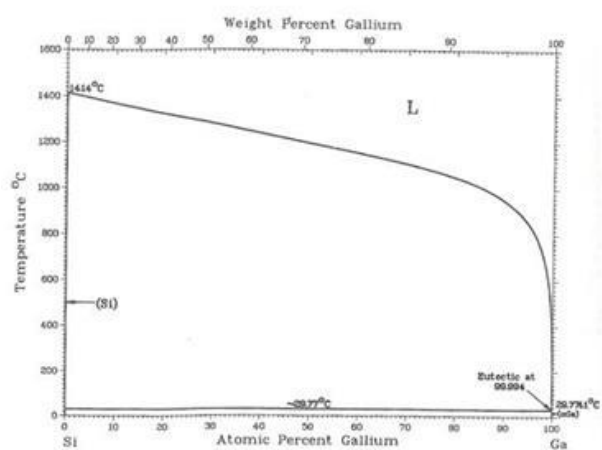
Cu-Si
[ALLPHASEDIAGRAMS14]



Si-Zn
[ALLPHASEDIAGRAMS14]



Si-Te
[SGTE06]



Si-Ga
[MASSALSKI90]

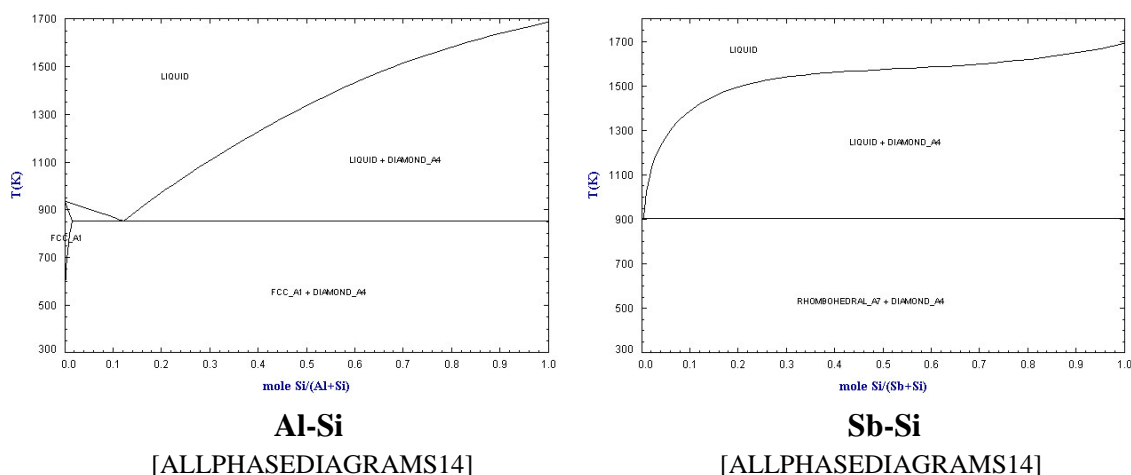


Figure B.1: Diagramme de phase binaire des systèmes Si-M à P=1bar, candidats en tant que solvants ou dopants pour l'EPLES.

II Solubilité du solvant et des impuretés métalliques dans le cristal Si

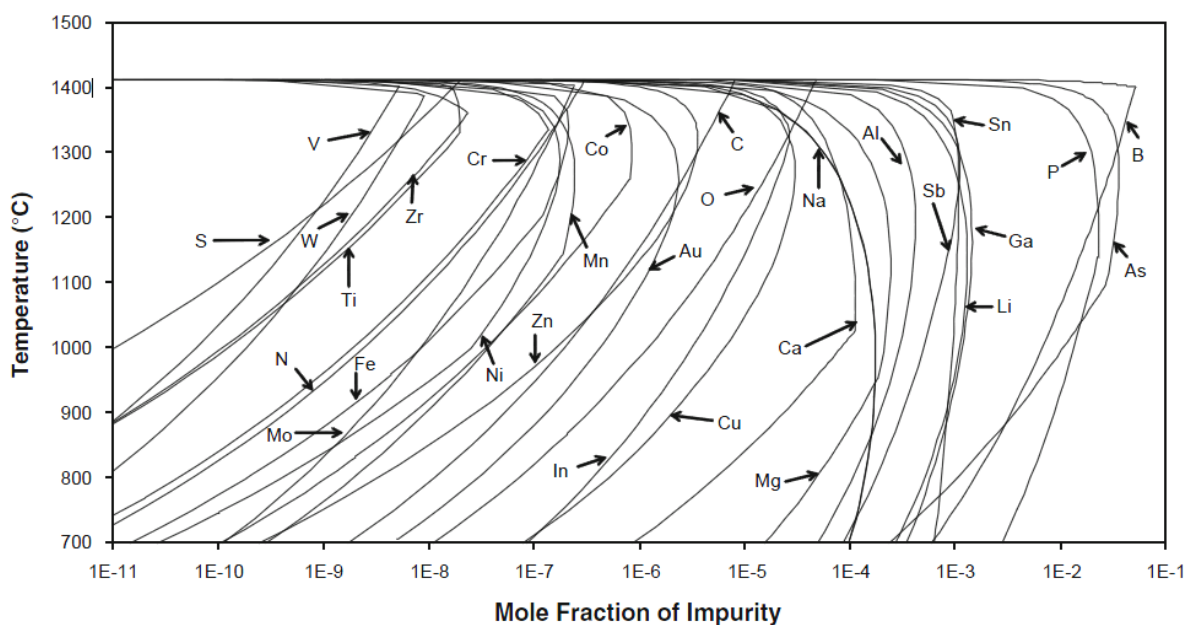


Figure B.2 : Variation de la solubilité dans le Si de quelques métaux en fonction de la température [TANG09].

III Diffusivité du solvant et des impuretés métalliques dans le cristal Si

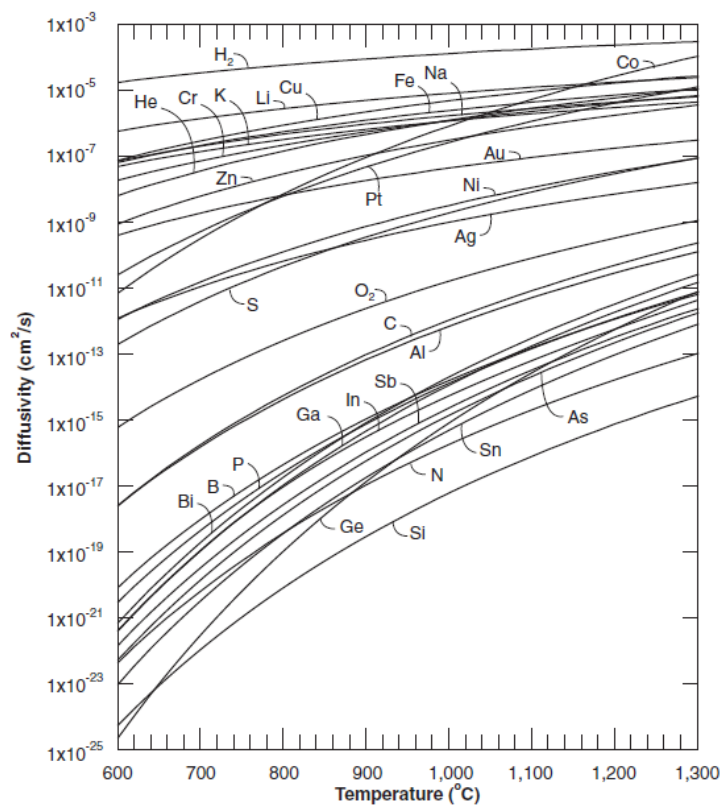


Figure B.2 Diffusivité de quelques impuretés dans le silicium solide en fonction de la température.

IV Pression de vapeur saturante

Des formules empiriques permettent de calculer la pression de vapeur saturante en fonction de la température de surface du matériau avec [KUBASCHEWSKI64]:

$$\log P_M^{Sat}(T_s) = -\frac{A}{T_s} + B + C \log T_s \quad (\text{B.1})$$

A : constante proportionnelle à la variation d'enthalpie

B : constante proportionnelle à la variation d'entropie

C : constante proportionnelle à la chaleur molaire

Ces trois constantes dépendent bien entendu du matériau.

Pour le silicium:

$$\log P_{Si}^{Sat}(T_s) = -\frac{20900}{T} - 0.565 \log T + 10.78 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.2})$$

Pour l'étain :

$$\log P_{Sn}^{Sat}(T_s) = -\frac{15500}{T} - 1.0 \log T + 11.5 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.3})$$

Pour l'indium :

$$\log P_{In}^{Sat}(T_s) = -\frac{12860}{T} - 0.7 \log T + 10.71 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.4})$$

Pour le cuivre :

$$\log P_{Cu}^{Sat}(T_s) = -\frac{17820}{T} - 1.21 \log T + 13.21 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.5})$$

Pour le zinc :

$$\log P_{Zn}^{Sat}(T_s) = -\frac{6620}{T} - 1.255 \log T + 12.34 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.6})$$

Pour le tellure :

$$\log P_{Te_2}^{Sat}(T_s) = -\frac{7830}{T} - 4.27 \log T + 22.29 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.7})$$

Pour le gallium :

$$\log P_{Ga}^{Sat}(T_s) = -\frac{14330}{T} - 0.844 \log T + 11.42 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.8})$$

Pour l'aluminium :

$$\log P_{Al}^{Sat}(T_s) = -\frac{16450}{T} - 1.023 \log T + 12.36 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.9})$$

Pour l'antimoine:

$$\log P_{Sb_2}^{Sat}(T_s) = -\frac{11170}{T} - 3.02 \log T + 18.54 \text{ (mmHg)} \quad (\text{B.10})$$

V Données thermo-physiques

	Sn-Si	In-Si	Cu-Si	
T du bain	1373	1273	1373	K
Conductivité thermique^a	$\lambda_{\text{Sn}}^* = 53$	$\lambda_{\text{In}}^* = 67$	$\lambda_{\text{Cu-Si}} = 94$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique^b	$\text{Cp}_{\text{Sn}}^* = 340$	$\text{Cp}_{\text{In}}^* = 248$	$\text{Cp}_{\text{Cu-Si}} = 670$	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Masse volumique^c	$\rho_{\text{Sn-Si}} = 6.4 \cdot 10^3$	$\rho_{\text{In-Si}} = 6.2 \cdot 10^3$	$\rho_{\text{Cu-Si}} = 4.9 \cdot 10^3$	kg.m^{-3}
Viscosité cinématique^d	$\nu_{\text{Sn}}^* = 1.1 \cdot 10^{-7}$	$\nu_{\text{In}}^* = 1.1 \cdot 10^{-7}$	$\nu_{\text{Cu-Si}} = 5.3 \cdot 10^{-7}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Diffusivité thermique^e	$\alpha = 2.2 \cdot 10^{-5}$	$\alpha = 4.3 \cdot 10^{-5}$	$\alpha = 2.9 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Diffusivité chimique du métal dans la solution^f	$D_{\text{Sn}}^* = 1.5 \cdot 10^{-8}$	$D_{\text{In}}^* = 1.8 \cdot 10^{-8}$	$D_{\text{Cu-Si}} = 4.4 \cdot 10^{-8}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Nombre de Prandtl	0.005	0.002	0.02	
Nombre de Schmidt	7	6	12	
Pente du liquidus^g	$m_l = -23.8$	$m_l = -62.5$	$m_l = -9.8$	K.(\%atM)^{-1}
Enthalpie de mélange^g	$\Delta H_m = 2.01 \cdot 10^5$	$\Delta H_m = 3.20 \cdot 10^5$	$\Delta H_m = 2.70 \cdot 10^5$	J.kg^{-1}
Coefficient de partage^h	10^{-3}	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-5}$	
Coefficient d'expansion thermiqueⁱ	$\beta_t = 1.0 \cdot 10^{-4}$	$\beta_t = 1.2 \cdot 10^{-4}$	$\beta_t = 8.6 \cdot 10^{-5}$	K^{-1}

* La concentration du Si est très faible dans les bains Sn-Si (1,5% mSi, 1373K) et In-Si (0,25% mSi, 1273K), l'hypothèse d'un bain Sn et In pur est faite et les propriétés des solvants purs sont considérées.

^a λ_{Sn} , λ_{In} [STANKUS12], λ_{Cu} [CAGRAN00], λ_{Si} [YAMASUE02], $\lambda_{\text{Si-M}} = x_{\text{Si}}^2 \lambda_{\text{Si}} + x_{\text{M}}^2 \lambda_{\text{M}} + 4x_{\text{Si}}x_{\text{M}} (\lambda_{\text{Si}}^{-1} \lambda_{\text{M}}^{-1})^{-1}$, avec x_{Si} et x_{M} , la fraction molaire de silicium et de solvant dans la phase liquide [PANDEY07].

^b Cp_{Sn} [SHARAFAT00], Cp_{In} [KUBASCHEWSKI64], Cp_{Cu} [WHITE97],
 Cp_{Si} [KAGAYA99], $Cp_{Si-M} = x_{Si}Cp_{Si} + x_M Cp_M$.

^c ρ_{Sn} , ρ_{Cu} [ASSAEL10], ρ_{In} , ρ_{Si} [ASSAEL12], $\rho_{Si-M} = \frac{\rho_{Si}\rho_M}{x_{Sn}\rho_{Si} + x_{Si}\rho_{Sn}}$.

^d $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ avec η la viscosité dynamique (mPa.s), η_{Sn} , η_{Cu} [ASSAEL10], η_{In} , η_{Si} [ASSAEL12],
 η_{Cu-Si} [GRUNER08].

^e $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$.

^f D_{Sn} [MA62], D_{In} [CARERI55], D_{Cu} [BUTRYMOWICZ73], D_{Si} [TANG09],
 $D_{Si-M} = (D_M x_{Si} + D_{Si} x_M) \left(1 - \frac{2\Delta H_m}{RT} \right)$, avec ΔH_m l'enthalpie de mélange du système binaire
Si-M [KLASSEN00].

^g [CAPPER07].

^h $k_0 = \frac{x_M^S}{x_M^{LS}}$ avec x_M^S fraction molaire du métal dans le silicium solide, définie par le solidus et
 x_M^{LS} fraction molaire du métal dans le bain liquide, définie par le liquidus [TANG09].

ⁱ $\beta_t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,C}$.

Annexe C : Techniques d'analyses et de caractérisations

I Techniques d'analyses

I.A Techniques d'analyse optique

I.A.1 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons focalisé se déplaçant sur la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur le principe des interactions rayonnement-matière capables de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques à balayage, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

Électrons secondaires : Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface, à une profondeur inférieure à 10 nm. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur la nature des atomes en surface.

Électrons rétrodiffusés : Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ces électrons peuvent provenir d'une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de

protons) renverront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase ou de composition.

I.B Techniques d'analyses chimiques

I.B.1 Microanalyse X au MEB

La méthode de microanalyse par rayons X est répertoriée par son acronyme EDS pour Energy Dispersive Spectrometry. Son principe repose sur la détection des rayons X. L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche inférieure. La désexcitation se produit avec l'émission de rayons X. Ces rayons X sont détectés par une sonde X grâce à une diode dopée au Si et refroidie à l'azote liquide. Cette diode va permettre de mesurer l'énergie des photons X caractéristique de la nature chimique de l'atome. La résolution spatiale de cette analyse est de l'ordre du micromètre. Cette technique permet d'effectuer des mesures quantitatives jusqu'à l'ordre du 0,1% atomique pour l'ensemble des éléments du tableau périodique à l'exception des éléments légers de O à H.

I.B.2 Mesures GDMS

La technique de mesure GDMS, pour Glow Discharge Mass Spectrometry, est utilisée dans le cadre de ce travail pour connaître les concentrations totales en éléments dopants et/ou impuretés métalliques dans le solvant ou dans les substrats de Si. Un équipement de GDMS comprend un tube à décharge basse pression connecté à un système d'alimentation électrique, d'un spectromètre de masse et d'un système d'acquisition. La spectrométrie de décharge lumineuse fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique.

L'échantillon (de 4 à 20 mm de diamètre) agit comme une cathode et est bombardé par des ions Ar^+ formés dans une chambre plasma. Ce bombardement provoque l'érosion de la surface couche après couche. Les atomes, les électrons et les ions sont enlevés de la surface de l'échantillon. Les ions de l'échantillon sont accélérés et focalisés avant d'entrer dans le champ magnétique. L'analyseur électrostatique sépare les ions par leur rapport M/z (masse sur charge). L'intensité en coups par seconde d'un élément est mesurée de manière relative par rapport à l'intensité de la matrice de l'échantillon. Cette technique permet d'effectuer des mesures quantitatives jusqu'à l'ordre de la ppmw pour l'ensemble des éléments du tableau périodique à l'exception de C, N, O et H. Pour les mesures effectuées dans le cadre de ce travail, l'incertitude indiquée par l'organisme de mesure est d'environ $\pm 10\%$.

I.B.3 Mesures ICP-OES

Cette technique a été utilisée pour l'analyse quantitative du Si dans les bains pour l'optimisation de l'étape de saturation.

La masse totale de chaque prélèvement de bain analysé est d'environ 10g (soit 1/3 du solvant). Afin de minéraliser la totalité des échantillons, des prises d'essai de 2g environ sont

effectuées. En effet, si la quantité prélevée est trop importante, l'échantillon s'oxyde et il est ensuite très difficile de le minéraliser. Les essais sont ensuite minéralisés avec un mélange de 3 acides (acide nitrique + acide chlorhydrique + acide fluorhydrique) dans un four micro-onde. Pour un échantillon, 5 préparations sont ainsi réalisées. Chaque essai minéralisé est ensuite récupéré dans une même fiole. Trois prélèvements sont ensuite analysés.

La méthode ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. L'échantillon est introduit dans le plasma sous une forme d'aérosol généré par un nébuliseur. Les électrons des atomes sont excités par le plasma, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie (longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions.

I.B.4 Mesures IGA

Analyse de O₂ et N₂

L'analyse chimique de l'azote et de l'oxygène est réalisée avec l'équipement LECO TC-436, couplée à un four par électrode EF-400. Cette technique est basée sur la fusion du matériau sous flux de gaz inerte (Hélium). Le gaz est ensuite transporté vers les détecteurs d'azote qui est mesuré par conductivité thermique. La limite de détection de cette technique est de 1ppmw.

Analyse C

Le carbone est analysé par combustion sous oxygène pur d'un échantillon d'environ 1g. Celui-ci est placé dans un creuset en céramique déposé à l'intérieur d'un four Horiba EMIA CS 820V. Les gaz libérés, CO et CO₂ sont alors dosés à travers des cellules infrarouges. La limite de détection de cette technique est de 10ppmw.

I.B.5 Analyses SIMS

Pour détecter des impuretés, et surtout des dopants, dans un échantillon de Si, nous avons utilisé la technique de spectroscopie de masse d'ions secondaires ou SIMS, pour Secondary Ion Mass Spectroscopy. Cette technologie, utilisant un matériel coûteux et complexe, représenté en Figure C.1, consiste en un bombardement de la surface l'échantillon par un faisceau d'ions primaires focalisés. Une partie des espèces pulvérisées est ionisée et ces ions secondaires sont déviés, filtrés et leur quantité est mesurée par le spectromètre de masse. Au fur et à mesure du bombardement, le cratère formé par le bombardement est plus profond et la variation des ions comptés au cours du temps permet alors d'extraire un profil de profondeur de l'espèce étudiée. La limite de détection de ce système est, selon l'espèce détectée dans le Si, de 10^{14} à 10^{15} at.cm⁻³.

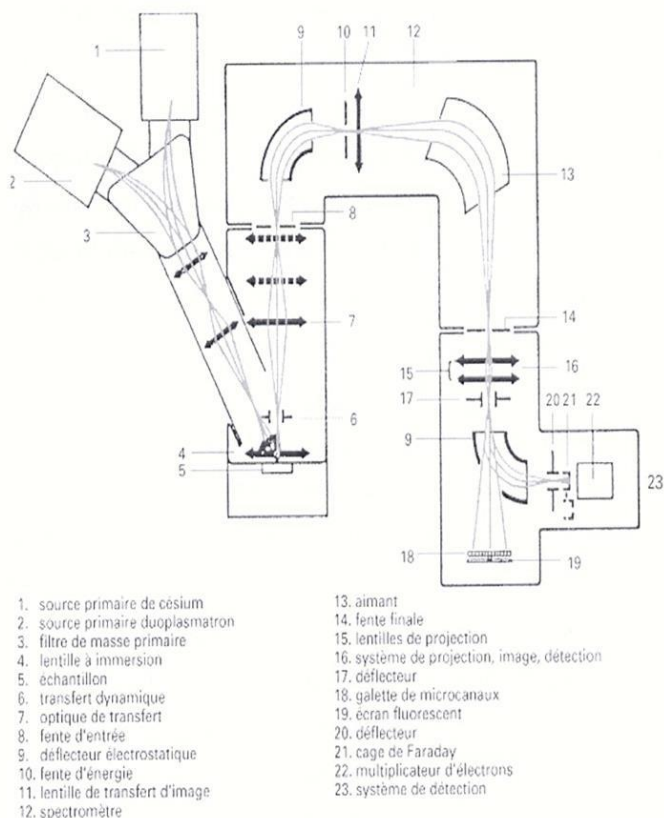


Figure C.1 : Schéma de principe du SIMS.

II Caractérisation

Il est important d'estimer la masse de solvant évaporé et d'observer le profil de dissolution des substrats et le profil de croissance des couches déposées par EPL ou EPLES. En effet, il faut pouvoir contrôler la saturation du bain et déterminer expérimentalement la cinétique d'évaporation et de croissance. D'autre part, il faut évaluer la qualité du matériau formé, et être capable de vérifier que son dopage est bien celui attendu.

II.A Evaporation

La masse des composants constituant le système est systématiquement pesée avant et après le procédé d'épitaxie. Ainsi on peut calculer la densité de flux d'évaporation expérimentale à partir de la perte de masse en solvant par la formule :

$$J_{M, \text{exp}} = \frac{m_2 - m_1}{M_M A t} \quad (\text{C.1})$$

Avec m_1 et m_2 la masse du système (g) avant et après croissance par épitaxie, M_M la masse molaire du solvant (g.mol^{-1}), A la surface libre du bain (m^2) et t le temps du palier de croissance (s).

En comparant la perte de masse du système au gain de masse des composants constituant les surfaces de condensations de la cavité expérimentale (feutres et/ou manchon graphite, figure C.2), on peut également estimer le pourcentage de solvant récupéré.

Pour évaluer les concentrations en éléments dopants et/ou impuretés métalliques du solvant, des analyses chimiques en GDMS et en IGA (pour le C, N et O) sont réalisées. Le principe de la méthode GDMS et de l'IGA sont détaillées dans cette annexe (I.2.b) et I.2.c))



Figure C.2 : Ensemble des composants constituant le second dispositif expérimental pesés pour le bilan de masse suite au procédé d'EPLES pour la détermination du flux d'évaporation et du pourcentage de solvant récupéré.

II.B Saturation du bain et vitesse de croissance

L'observation de la section transversale des plaquettes de Si peut apporter de nombreuses informations.

Tout d'abord, le solvant restant sur l'échantillon est éliminé par une attaque à l'eau régale (HCl, HNO₃). Puis l'interface substrat-couche épitaxiée peut être mise en évidence par délinéation au niveau des tranches suite au clivage des échantillons (le clivage est induit par un prédécoupage au laser, figure C.3). Cette méthode consiste à révéler les défauts cristallins (dislocations, et inclusions) par une attaque chimique permettant de rendre visible l'interface de dissolution au microscope optique et au MEB. Dans le cas de ce travail, une solution Wright (60 ml HF, 30 ml HNO₃, 60 ml H₂O, 60 ml CH₃COOH, 30 ml (1g CrO₃ to 2 ml H₂O)) est utilisée pour attaquer la section transversale pendant 30-45s [RAUH89]. Le profil de dissolution et/ou de croissance est mesuré au MEB à partir de la section transversale du substrat attaqué chimiquement, en relevant les épaisseurs du substrat et/ou de la couche épitaxiée sur des intervalles de 300 µm le long de la section transversale.

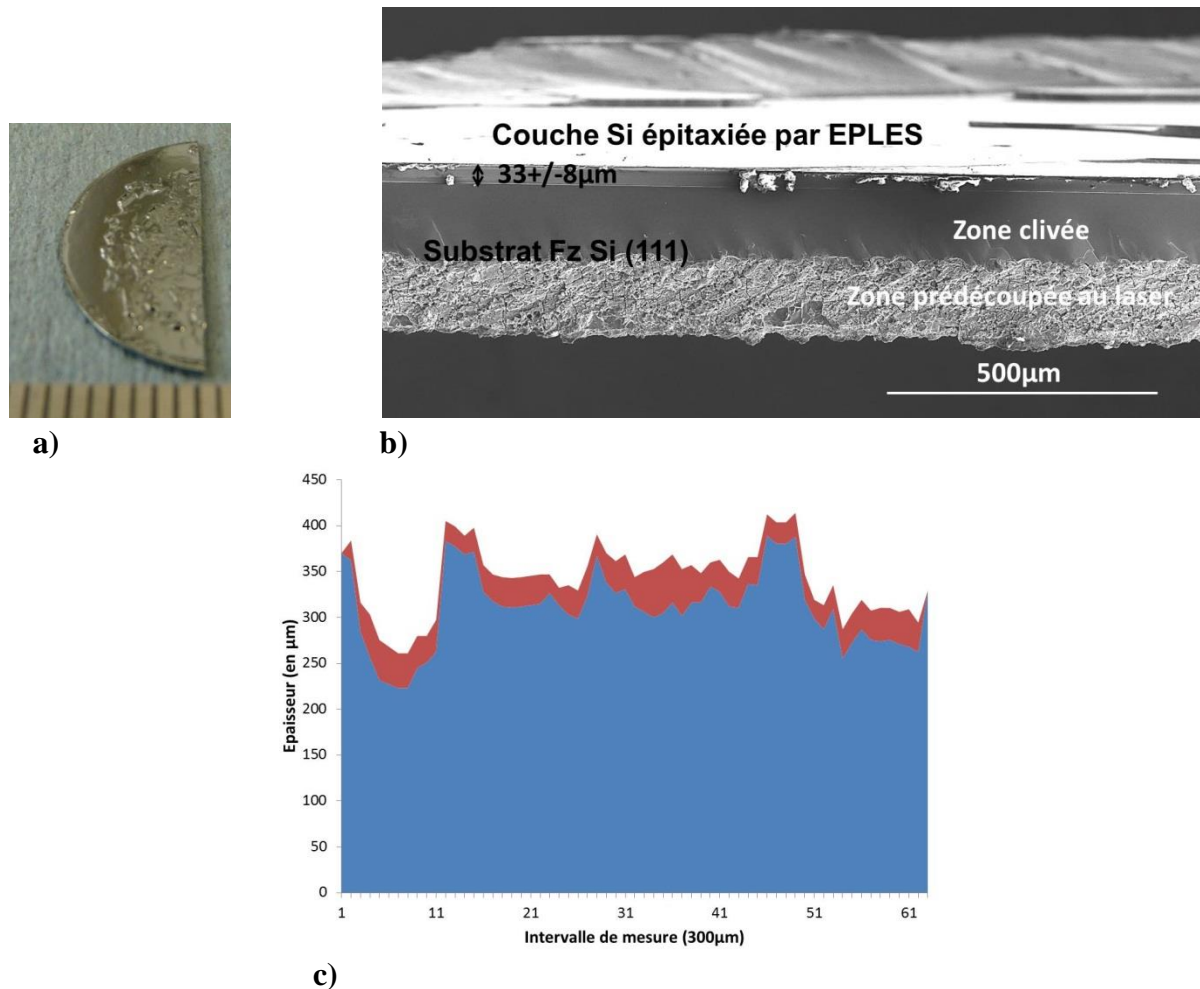


Figure C.3 : Observation de la section transversale d'un échantillon suite au procédé d'EPLES avec le dispositif expérimental : a) photographie du substrat prédécoupé au laser et clivé. b) observation au MEB de la tranche suite à une attaque chimique Wright (45s). c) représentation du profil de dissolution (en bleu) et de croissance (en rouge) de l'échantillon mesuré au MEB (Intervalle de mesure : 300 μm).

En analysant le profil de dissolution, on peut caractériser l'homogénéité de dissolution liée d'une part à la désoxydation du substrat et d'autre part aux mouvements de convection dans le bain. Il est également possible de déterminer la quantité moyenne de Si dissous dans le bain pendant la phase de saturation. En corrélant cette valeur avec la température donnée par le diagramme des phases du système M/Si, on peut vérifier la cohérence des mesures de températures dans le bain et la saturation du bain.

En analysant le profil de croissance de la couche, on peut caractériser l'homogénéité et l'épaisseur moyenne des couches épitaxiées et déduire la vitesse de croissance en connaissant le temps du palier de croissance. Cette valeur est ensuite corrélée avec le modèle analytique.

II.C Qualité structurale du matériau

Une couche épitaxiale de bonne qualité est une couche avec peu de défauts cristallins et peu d'impuretés. Différents types de défauts peuvent se trouver dans une couche épitaxiée. Ils sont à éviter autant que possible car ils causent la recombinaison des porteurs minoritaires et réduisent ainsi les performances du matériau.

Ils résultent soit du substrat, soit des conditions expérimentales. Typiquement, un mauvais nettoyage du substrat, la présence d'impuretés en surface, une contamination par le creuset et/ou le solvant ou encore un cycle thermique brutal pendant la procédure de croissance conduiront à des défauts d'épitaxie.

Les défauts généralement les plus rencontrés dans une couche épitaxiée sont schématisés sur la figure ci-dessous [RAUH89].

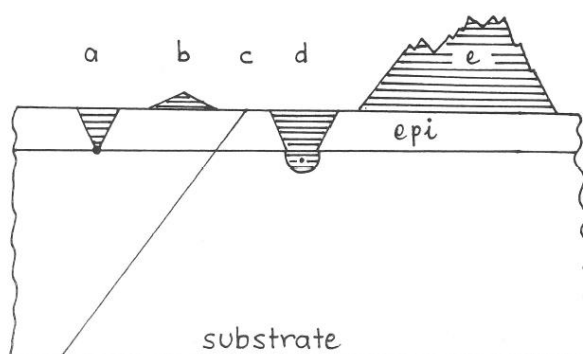


Figure C.4 : Représentation schématique des défauts typiques dans les couches minces. a) défaut d'empilement dû à un précipité en surface (stacking fault), b) pyramides (growth hillock), c) dislocation induite par le substrat, d) défaut d'empilement induit par le substrat, e) défaut macroscopique (epi spike) (tiré de [RAUH89]).

D'une manière générale, tous les défauts présents à la surface du substrat ou dans le substrat (dislocations) le seront aussi à la surface de la couche épitaxiée. On observera donc au moins autant de défauts après épitaxie qu'avant. D'autres types de défauts viennent s'y ajouter. Les fautes d'empilement sont dues à un défaut d'arrangement atomique pendant la croissance, par exemple induit par un précipité. Ce défaut croît dans la couche épitaxiale suivant des plans cristallographiques fixes. Dans le cas du plan (111) ou (110), le défaut se présente sous forme d'un tétraèdre régulier (ou pyramide) dont le sommet est situé au niveau du substrat. Dans le cas du plan (100), le défaut apparaît sous la forme d'un carré. Les impuretés peuvent causer plusieurs types de défauts. Sous forme de précipité, elles peuvent créer des contraintes causant des dislocations. Elles peuvent aussi accélérer ou ralentir la croissance localement.

L'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée dans la littérature. Il y est montré que l'occurrence des fautes d'empilement et de pyramides est fortement diminuée en augmentant la température du procédé [BALIGA86].

Les défauts cristallins peuvent également être mis en évidence par une attaque chimique. Certaines solutions permettent d'attaquer préférentiellement les défauts dans le Si cristallin et permettent de délimiter clairement les zones à forte concentration en défauts

[VIRGINIA03]. Dans le cadre de cette étude, les attaques Wright et SECCO (2 ml HF, 1 ml $K_2Cr_2O_7$ (0.15M)) ont été utilisées suivant l'épaisseur de la couche épitaxiée. Après ce traitement, les défauts ponctuels apparaissent en trous de décapage et les fautes d'empilement comme des traits selon un schéma carré pour une surface (100) ou triangulaire pour une surface (111) (Figure C.5).

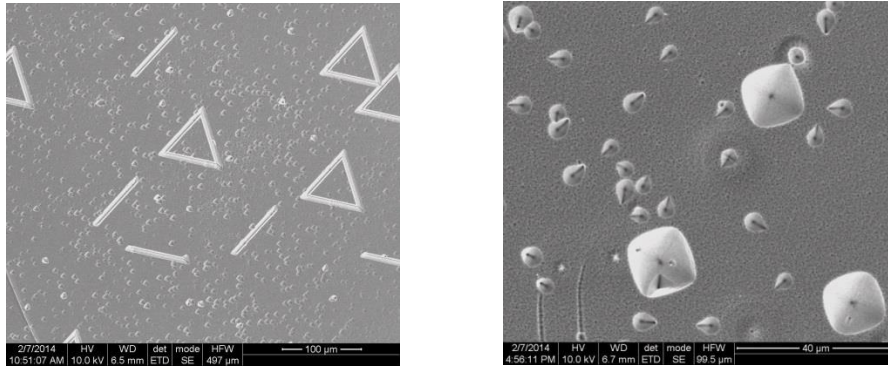


Figure C.5 : Trou de décapage et fautes d'empilements révélés par une attaque chimique Wright (4 min) sur des substrats d'orientation (111) (Image à gauche) et (100) (image droite).

II.D Caractérisation électrique

II.D.1 Résistivité, mobilité par effet Hall

Un moyen d'établir la qualité d'une couche épitaxiale est de mesurer la résistivité du matériau et la mobilité de ses porteurs majoritaires, et de la comparer à celle donnée par les abaques de résistivité ou mobilité versus densité de dopants. Si elles sont égales, on peut dire que la mobilité est limitée uniquement par le dopage, tandis que si la mobilité dans la couche est inférieure, cela signifie que des défauts en détériorent les propriétés électriques (ex : présence d'inclusions). Dans le cadre de ce travail, des mesures de résistivité et de mobilité des porteurs majoritaires par effet Hall ont donc été effectuées suivant les méthodes décrites dans les paragraphes suivants :

Résistivité : Méthode 4 pointes

Pour rappel, la résistivité ρ est liée à la densité de porteurs de charge majoritaires ρ_0 et à leur mobilité μ_{maj} via l'expression :

$$\rho = \frac{1}{\rho_0 q \mu_{maj}} \quad (C.2)$$

Dans la méthode 4 pointes, la mesure de ρ s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes (espacement s) en tungstène. Un courant électrique d'intensité I est créé entre les pointes extérieures et la valeur de tension V est mesurée entre les pointes centrales (Figure C.6). L'utilisation de 4 pointes permet de s'affranchir des résistances de contact avec le substrat. La résistivité ($\Omega.cm$) d'une couche d'épaisseur d (cm) est obtenue par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d \quad (\text{C.3})$$

Pour que cette mesure soit valable, il est nécessaire que la couche mesurée soit considérée comme infinie (largeur $> 10 \times s$) et suffisamment fine ($< 0,4 \times s$). Si ces conditions ne sont pas respectées, il sera alors nécessaire d'introduire des facteurs correctifs de géométrie ou d'épaisseur. Dans le cas de l'équipement Napson disponible au laboratoire, la valeur mesurée de ρ devra être multipliée par un facteur de correction lié à l'épaisseur dès lors que l'épaisseur de la couche mesurée dépasse 500 (l'espacement inter-pointes est de 1 mm). Les valeurs de ce coefficient correctif sont tabulées par l'American Society for Testing and Materials (ASTM).

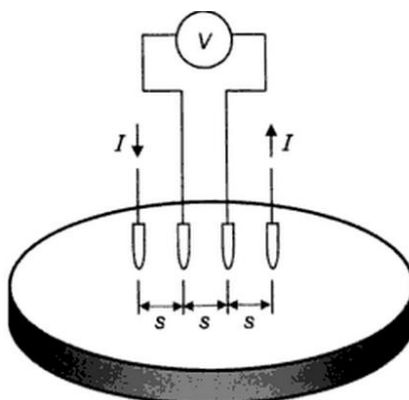


Figure C.6 : Schéma de fonctionnement de la technique de mesure 4 pointes.

Résistivité et mobilité par effet Hall

L'effet Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. Il consiste en l'apparition d'une tension transverse aux bornes d'un matériau traversé par un champ magnétique et un courant électrique non colinéaires. Le schéma de principe est présenté sur la Figure C.7.

L'effet Hall offre la possibilité de caractériser en détail la densité de porteurs de charge ou la mobilité. Lorsque son étude en température est possible, une mine d'informations peut être obtenue, telle que la concentration en dopants, le niveau introduit dans la bande interdite par le dopant majoritaire, ou encore, la largeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur.

Pour caractériser une couche mince par effet Hall, la croissance épitaxiale est réalisée sur des substrats fortement résistifs afin que la tension Hall ne dépende que de la couche épitaxiée. Les substrats sont ensuite découpés au laser pour former des échantillons carrés de 0,6 cm² dans les zones où la couche est la plus homogène, que l'on caractérise ensuite.

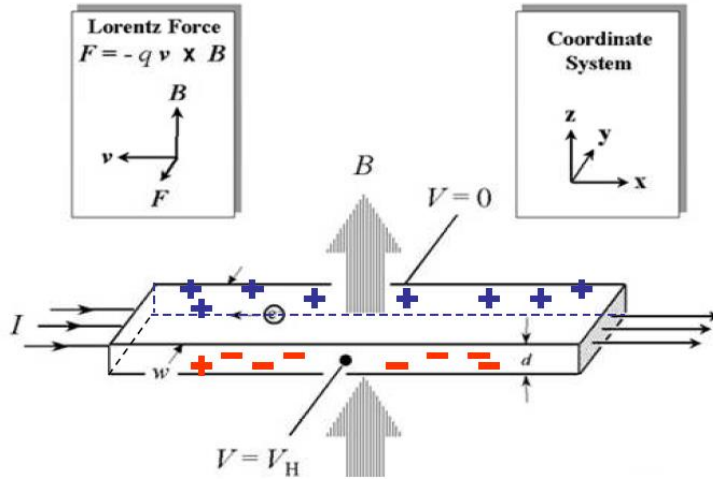


Figure C.7 : Schéma du principe de l'effet hall.

Lorsqu'un porteur de charge est placé dans un champ magnétique, il subit une force proportionnelle à sa vitesse v et à la norme du champ magnétique B appliqué. Cette force est appelée force de Lorentz et s'exprime :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{C.4})$$

Sous l'action de cette force, les porteurs libres (trous notés $h = +e$ et électrons notés $q = -e$) s'accumulent sur des faces opposées, ce qui crée une différence de potentiel transverse V_H appelée tension de Hall (voir Figure C.7):

$$V_H = \frac{R_H IB}{d} \quad (\text{C.5})$$

Où I est l'intensité du courant traversant l'échantillon et R_H est le coefficient de Hall dont l'expression est :

$$R_H = \frac{r_H}{n_H e} \quad (\text{C.6})$$

r_H est appelé facteur de Hall. Pour le Si, il est compris entre 0,7 et 1,2. Il dépend de plusieurs paramètres dont T , ρ et de la structure de bandes du matériau étudié. Dans la plupart des équipements de mesure, r_H est pris égal à l'unité pour des raisons de simplicité.

La mesure de V_H permet ainsi de déterminer n_H à condition de connaître précisément l'épaisseur d de l'échantillon, les valeurs de I et B . Parallèlement, ρ est mesurée en l'absence de champ magnétique, selon la méthode de Van Der Pauw. Ainsi, il est possible de remonter par calcul aux valeurs de μ_{maj} (notées μ_H dans ce cas) via l'expression suivante :

$$\mu_H = \frac{1}{n_H \rho q} \quad (\text{C.7})$$

Bien que cette mesure fournisse des résultats reproductibles et soit rapide à mettre en œuvre, les valeurs de n_H et de μ_H déterminées par effet Hall sont biaisées d'un facteur correspondant au facteur de Hall r_H par rapport aux valeurs réelles n et μ :

$$n_H = \frac{n}{r_H} \quad (C.8)$$

et

$$\mu_H = r_H \times \mu \quad (C.9)$$

II.D.2 Durée de vie des porteurs minoritaires

Un autre moyen pour évaluer la qualité de la couche et son homogénéité est de caractériser la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, si des défauts ou des impuretés sont présents, ils agiront comme centres de recombinaison et les porteurs de charge minoritaires n'auront qu'une durée de vie très faible entre leur génération et leur recombinaison.

La durée de vie des porteurs minoritaires est cartographiée par la méthode de décroissance de la photoconductance détectée par micro-ondes (appareil de la société Semilab®).

La durée de vie mesurée est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{epi}} + \frac{1}{\tau_{sub}} + \frac{2S}{e} + \frac{S_{int}}{e} \quad (C.10)$$

où τ_{eff} est la durée de vie effective, mesurée par l'instrument, τ_{epi} la durée de vie des porteurs minoritaires dans la couche épitaxiée, τ_{sub} est la durée de vie des porteurs de charge dans le substrat, S est la vitesse de recombinaison sur chacune des surfaces de l'échantillon, S_{int} est la vitesse de recombinaison à l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée, due à d'éventuels défauts cristallins et impuretés présents dans cette zone, et e est l'épaisseur de l'échantillon.

Quand la qualité du substrat est très élevée et que les surfaces sont passivées, les deux termes qui leur sont associés peuvent être négligés. La mesure de la durée de vie ne dépend alors plus que des caractéristiques de la couche épitaxiale et de l'interface, deux paramètres représentant la qualité du procédé de croissance cristalline. L'équation simplifiée est alors :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{epi}} + \frac{S_{int}}{e} \quad (C.11)$$

Dans notre cas, la caractérisation au SEMILAB a été réalisée uniquement pour avoir une idée de l'homogénéité des dépôts. La cartographie des échantillons peut être réalisée en face arrière et avant suivant deux longueurs d'onde 904 nm et 980 nm, soit une profondeur de pénétration dans le Si de 33 μm et 104 μm respectivement.

Si la valeur de durée de vie est du même ordre de grandeur sur toute la surface de l'échantillon épitaxié, cela signifie que l'épitaxie est relativement homogène. Si les

inhomogénéités présentes ne sont pas les mêmes que celles que l'on peut observer sur le substrat en face arrière, cela indique qu'elles sont uniquement dues au processus d'épitaxie. Les inhomogénéités en durée de vie mesurée peuvent être dues à une inégalité de qualité de croissance, à une différence d'épaisseur de la couche épitaxiée entre différentes zones ou à une inhomogénéité lors du nettoyage par voie humide, affectant l'interface.

Annexe D : Densité de flux d'évaporation en régime moléculaire: démonstration à partir des équations de Maxwell-Boltzmann

Dans la théorie cinétique des gaz, l'ensemble des particules d'un système est représenté à l'aide d'une fonction de distribution de vitesse, appelée distribution de Maxwell $f(u)$.

Les collisions entre particules sont supposées élastiques (sphères dures), c'est-à-dire que les transferts entre les modes translationnels et les modes internes (rotationnel, vibrationnel ou électronique) sont négligeables. Cette hypothèse est très souvent justifiée dans le cas d'évaporation sous vide poussé car la plupart des métaux s'évaporent sous forme monoatomique à l'exception de quelques éléments tels que l'antimoine ou l'arsenic par exemple. Les particules émises n'ont donc pas de degré de liberté interne, rotationnel ou vibrationnel. Les gaz rares sont, de même, généralement sous forme monoatomique. On suppose l'absence de réaction chimique.

Etant donné que la couche de Knudsen est une zone résolument hors équilibre, il n'est pas possible de représenter la distribution des vitesses des particules à l'aide d'une distribution maxwellienne usuelle. Ainsi la distribution des particules à la surface (liquide-entrée de la couche de Knudsen) est représentée par la somme d'une distribution semi-maxwellienne dans la direction de propagation de l'écoulement, $f_{L/V}^+$, et d'une distribution semi-maxwellienne donnant la proportion de particules se recondensant à l'interface, $f_{L/V}^-$, suite à la rétrodiffusion dans la couche de Knudsen. Cette dernière est directement liée à la distribution maxwellienne des vitesses, f_V , que l'on trouve, par définition, au sortir de la couche de Knudsen. Cette dernière contient un terme de déplacement moyen, u_D , traduisant l'expansion de la vapeur dans le milieu ambiant (qui peut être vide).

$$f_{\text{surface bain}} = f_{L/V}^+ + f_{L/V}^- \quad (\text{D.1})$$

Avec :

$$f_{L/V}^+(u) = n_{L/V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{L/V}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mu^2}{k_B T_{L/V}}\right) \quad u_z > 0 \quad (\text{D.2})$$

la fonction de distribution des vitesses de particules évaporées. Les termes indicés « L/V » correspondent, aux valeurs à l'interface liquide-gaz.

Où :

- $n_{L/V}$: densité de vapeur saturante en surface. L'hypothèse faite est que l'évaporation des particules ($u > 0$) était initialement en équilibre avec la phase liquide. Par définition, la densité de particules en surface est alors égale à celle de la vapeur saturante à la température de surface existante.
- $T_{L/V}$: température à la surface du bain (K).
- m : masse d'un atome de métal (kg).
- u : vitesse d'une particule (m.s^{-1}).

$$f_{L/V}^-(u) = \beta_R f_V(u) \quad (\text{D.3})$$

la fonction de distribution des particules rétrodiffusées vers l'interface liquide-gaz.

Où :

- β_R : coefficient de rétrodiffusion.

$$- f_V(u) = n_V \left(\frac{m}{2\pi k_B T_V} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m(u - u_D)^2}{k_B T_V} \right) \quad u_z < 0 \quad (D.4)$$

la fonction de distribution maxwellienne des vitesses des particules au-delà de la couche de Knudsen (phase vapeur). Les grandeurs liées à cette phase seront indicées « V ».

Où :

- u_D : vitesse moyenne de déplacement des atomes thermalisés.

- n_V : densité de vapeur hors de la couche de Knudsen.

Afin d'exprimer la fonction de distribution à l'interface, la fonction de distribution, f_V , est multipliée par un coefficient β_R , appelé coefficient de rétrodiffusion. Il est défini comme le rapport du nombre d'atomes rétrodiffusés vers la phase liquide suite aux collisions dans la couche de Knudsen sur le nombre d'atomes évaporés.

Dans le cas où la pression du gaz neutre dans la phase gazeuse est supérieure à la pression de vapeur saturante du métal, le facteur de rétrodiffusion doit approcher l'unité. En effet, on peut imaginer la situation suivante. Une partie des particules évaporées forme au-delà de la couche de Knudsen, une vapeur de métal qui reste confinée par l'atmosphère ambiante (faible vitesse de l'écoulement moyen hors de la couche). Le régime est alors diffusif : une certaine quantité des particules de métal se mélangent au gaz ambiant par collisions et diffusent à travers lui. La majorité d'entre-elles subit cependant une recondensation au niveau de l'interface liquide-gaz suite à leur rétrodiffusion.

Dans le cas inverse où la pression de vapeur saturante du métal est bien supérieure à la pression du gaz neutre dans la phase gazeuse ou dans le cas de l'évaporation sous vide, le flux net de matière évaporé est quasiment égal au flux de matière évaporé. Cela se traduit par une proportion de particules rétrodiffusées qui tend vers zéro. Le coefficient de rétrodiffusion traduit en fait l'intensité du processus de vaporisation.

Duval a étudié la variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du nombre de Knudsen dans le cas de l'évaporation d'un métal pur [DUVAL98], dans un domaine où la modélisation du flux par une approche cinétique est valable. Aux faibles valeurs de Kn (0,1), il trouve une valeur limite qui tend vers 17% qui est en accord avec les valeurs limites de 18% et 15% calculées par Anisimov et Fisher respectivement [ANISIMOV68, FISHER76].

Calcul du flux net de matière évaporée

Il est possible d'exprimer le flux de masse nette qui s'échappe de la surface. Il faut calculer le nombre de particules qui traversent en une seconde une surface avec une vitesse plus grande que u . Pour cela, il faut multiplier la distribution par la vitesse u et l'intégrer pour les particules ayant une vitesse supérieure :

$$\dot{N} = \int_u^{+\infty} u f(u) dv \quad (D.5)$$

$$\text{Avec : } f(u) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) \quad (D.6)$$

Où :

- n : la densité de particule (m^{-3})

- \dot{N} : un nombre de particules par unité de surface et par unité de temps ($m^{-2}.s^{-1}$).

Partant de cette définition, le flux de masse net évaporé ($kg. m^{-2}.s^{-1}$) est égal à la somme des intégrales des fonctions de distribution traduisant, respectivement, l'évaporation brute et la rétrodiffusion des particules, multipliée par leur masse et leur vitesse :

$$J = J_{L/V} + J_{rétro} = m \left[\int_0^{\infty} u f_{L/V}^+(u) du + \int_{-\infty}^0 u \beta_r f_V(u) du \right] \quad (D.7)$$

Le calcul de l'intégrale (D.7) donnant le flux évaporé donne :

$$J_{L/V} = n_{L/V} k_B T_{L/V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{L/V}} \right)^{1/2} = P^{sat}(T_{L/V}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{L/V}} \right)^{1/2} \quad (kg.s^{-1}.m^{-2}) \quad (D.8)$$

$$\text{Où } J_{L/V} = P^{sat}(T_{L/V}) \left(\frac{1}{2\pi R T_{L/V} M} \right)^{1/2} \quad (mol.s^{-1}.m^{-2}) \quad (D.9)$$

Avec :

- $P^{sat}(T_{L/V})$: pression de vapeur saturante à la surface du bain (Pa).

- M : masse molaire du métal ($kg.mol^{-1}$).

Cela correspond à la loi dite de Hertz-Knudsen-Langmuir, dont les auteurs sont les précurseurs de l'étude du phénomène d'évaporation sous vide [HERTZ82, KNUDSEN09, LANGMUIR13]. Cette expression fournit le flux brut d'évaporation.

Dans l'hypothèse où la vitesse d'entraînement moyenne de la phase vapeur est très faible voire nulle, $u_D \ll u$, le flux de particules rétrodiffusées devient :

$$J_{rétro} = -\beta_r n_V k_B T_V \left(\frac{m}{2\pi k_B T_V} \right)^{1/2} = -\beta_r P^{sat}(T_V) \left(\frac{m}{2\pi k_B T_V} \right)^{1/2} \quad (kg.s^{-1}.m^{-2}) \quad (D.10)$$

Nous obtenons finalement le flux net de particules évaporées :

$$J = \left(\frac{m}{2\pi k_B} \right)^{1/2} \left[\frac{P^{sat}(T_{L/V})}{\sqrt{T_{L/V}}} - \beta_r \frac{P^{sat}(T_V)}{\sqrt{T_V}} \right] \quad (kg.s^{-1}.m^{-2}) \quad (D.11)$$

ou

$$J = \left(\frac{1}{2\pi RM} \right)^{1/2} \left[\frac{P^{sat}(T_{L/V})}{\sqrt{T_{L/V}}} - \beta_r \frac{P^{sat}(T_V)}{\sqrt{T_V}} \right] \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{D.12})$$

Cette dernière équation correspond à la *loi de Langmuir*, mais une forme particulière de cette loi prenant en compte le flux de recondensation est plus souvent utilisée dans le domaine de la métallurgie d'élaboration [OZBERK86, ZHENG11] :

$$J = \frac{\alpha(p_M^e - p_M^{Knud})}{\sqrt{2\pi RT_l M}} \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}) \quad (\text{D.13})$$

Avec :

- α : le coefficient d'évaporation qui traduit la probabilité de transition de l'état liquide à l'état gazeux (pris égal à l'unité dans le cas où l'évaporation n'est pas limitée).

- p_M^e : la pression partielle d'équilibre du métal (Pa).

- p_M^{Knud} : la pression de vapeur du métal à l'interface couche de Knudsen- phase gazeuse) (Pa),

Où :

$$p_M^{Knud} = x_M^{Knud} P \quad (\text{D.14})$$

- x_M^{Knud} : la fraction molaire du métal dans la phase gazeuse,

- P est la pression totale dans la phase gazeuse (Pa).

Annexe E : Estimation du coefficient de diffusion dans un gaz pour un mélange binaire de molécules non polaires

Dans un premier temps, on estimera le coefficient de diffusion d'un métal dans le gaz en postulant que le principal composant dans la phase gazeuse est la vapeur du métal. Et l'on ne tient pas compte des interactions (collisions) entre les atomes du métal et l'argon. Ainsi le coefficient de diffusion du métal gazeux est donné par [BIRD60] :

$$D_{M(g)} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda_M = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B^3}{\pi^3 m_M} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_M^2} = \frac{D_0}{P} \quad (E.1)$$

Avec

$$- D_{0(g)} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B^3}{\pi^3 m_M} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{\sigma_M^2}$$

- \bar{v} : vitesse moyenne des molécules du gaz (m/s).
- λ_M : libre parcours moyen des molécules du solvant dans la phase gazeuse (m).
- k_B : constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).
- m_M : masse d'un atome du métal (kg).
- P : pression du gaz (Pa).
- σ_M : diamètre cinétique de l'atome de métal (m).

Ci-dessous, nous avons reporté une méthode pour estimer le coefficient de diffusion dans le cas d'un mélange binaire de molécules non polaires, s'appuyant sur la théorie de Lennard Jones [BIRD60, BEAUDHUIN09].

D_{AB} est le coefficient de diffusion isotherme d'un élément A en présence d'un élément B. La diffusion mutuelle définie par D_{AB} , peut être vue comme étant la diffusion de l'élément A dans une solution infiniment diluée d'élément B. Dans le cas des molécules non polaires, la théorie de Lennard Jones permet d'obtenir le coefficient de diffusion de l'élément mutuel en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$D_{AB} = 1,8583 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (E.2)$$

Avec :

- T la température (en K),
- M_A et M_B la masse molaire des composés A et B,
- P la pression du gaz (en atm),

- σ_{AB} la constante de force de Lennard Jones tel que $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$, avec

$$\sigma_{diatomique} = \frac{4}{3} \sigma_{monoatomique} - 0.60 [\text{SVEHLA62}] ,$$

- $\Omega_{D,AB}$ le terme intégrale de collision défini par :

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{\bar{T}^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635\bar{T})} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996\bar{T})} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411\bar{T})}$$

Avec : $\bar{T} = kT/\varepsilon_{0,AB}$, avec k la constante de Boltzmann, ε est l'énergie d'interaction maximale.

Où : $\frac{\varepsilon_{0,AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_{0,A}}{k} \frac{\varepsilon_{0,B}}{k}\right)^{1/2}$. Les valeurs de σ_{AB} , $\Omega_{D,AB}$ et $\varepsilon_{0,AB}$ sont en générale tabulées pour les gaz, un extrait est donné dans le tableau ci-dessous [SVEHLA62] .

Constantes de Lennard-Jones pour l'Ar et l'Sn :

$$\sigma_{Ar} (\text{\AA}) : 3.4$$

$$\sigma_{Sn} (\text{\AA}) : 2.8 ; \sigma_{Sn-Ar} (\text{\AA}) : 3.5$$

$$\sigma_{In} (\text{\AA}) : 2.8 ; \sigma_{In-Ar} (\text{\AA}) : 3.5$$

$$\sigma_{Cu} (\text{\AA}) : 2.6 ; \sigma_{Cu-Ar} (\text{\AA}) : 3.4$$

$$\frac{\varepsilon_{Ar}}{k} (\text{K}) : 119.9$$

$$\frac{\varepsilon_{Sn}}{k} (\text{K}) : 3255 ; \frac{\varepsilon_{Sn-Ar}}{k} (^\circ\text{K}) : 625$$

$$\frac{\varepsilon_{In}}{k} (\text{K}) : 2767 ; \frac{\varepsilon_{In-Ar}}{k} (^\circ\text{K}) : 576$$

$$\frac{\varepsilon_{Cu}}{k} (\text{K}) : 3345 ; \frac{\varepsilon_{Cu-Ar}}{k} (^\circ\text{K}) : 633$$

$$\Omega_{D,Sn-Ar} = 1.00 ; \Omega_{D,In-Ar} = 1.0 ; \Omega_{D,Cu-Ar} = 1.0$$

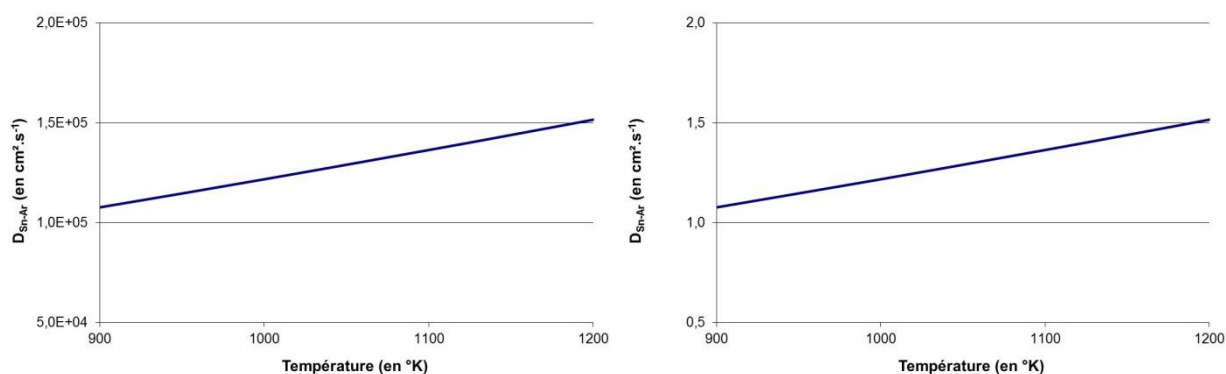
Ceci nous permet d'obtenir les relations suivantes dans le cas d'un mélange Sn-Ar, In-Ar et Cu-Ar pour l'expression de la diffusion dans le gaz :

$$D_{Sn-Ar} = 2,68.10^{-5} \frac{T^{3/2}}{P} (cm^2.s^{-1}) \quad (E.3)$$

$$D_{In-Ar} = 2,78.10^{-5} \frac{T^{3/2}}{P} (cm^2.s^{-1}) \quad (E.4)$$

$$D_{Cu-Ar} = 3.25.10^{-5} \frac{T^{3/2}}{P} (cm^2.s^{-1}) \quad (E.5)$$

Ceci permet de tracer les courbes suivantes dans le cas la diffusion de l'étain dans l'argon :



a)

b)

Figure E.1: Diffusion mutuelle de l'étain et de l'argon en fonction de la température définie d'après la théorie de Lennard-Jones. a) dans le cas où la pression est égale à 10^{-5} bar, b) dans le cas où la pression est égale à 1 bar.

Bibliographie

- [ABDO07] Abdo, F., Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. Thèse INSA de Lyon (2007).
- [ABOUELSAOOD01] Abouelsaood, A. A., Ghannam, M. Y., Stalmans, L., Poortmans, J., Nijs, J.F., Experimental testing of a random medium optical model of porous silicon for photovoltaic applications, *Prog. Photovolt., Res. Appl.* 15, (2001).
- [ALEXANDROV10] Alexandrov, D. V., Malygin, A. P., The Stefan problem for unsteady-state evaporation of a volatile component in the solid-liquid-gas systems: exact analytical solution, *International Journal of heat and Mass Transfer*, 53, 2791-2794 (2010).
- [ALLPHASEDIAGRAMS14] www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/All_Figs.htm, site internet consulté au 08/01/2014.
- [ANISIMOV68] Anisimov, S. I., Vaporization of Metal Absorbing Laser Radiation, *Soviet Physics JETP*, 27, 1, 182-183 (1968).
- [ASSAEL10] Assael, M. J., et al., Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin, *J. Chem. Ref. Data*, 39, 3 (2010).
- [ASSAEL12] Assael, M. J., et al., Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 41, 3 (2012).
- [BALIGA77a] Baliga, B. J., Kinetics of the epitaxial growth of silicon from a tin melt, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 10, 1627-1630 (1977).
- [BALIGA77b] Baliga, B. J., Morphology of silicon epitaxial layers grown by undercooling of a saturated tin melt, *Journal of Crystal Growth* 41, 199-204 (1977).
- [BALIGA86] Baliga, B. J., Silicon liquid phase Epitaxy. In: *Epitaxial Silicon technology*, Academic Press, INC (1986).
- [BALLHORN98] Ballhorn, G., Weber, K. J., Armand, S., Stocks, M. J., Blakers, A. W., High-efficiency multicrystalline silicon solar cells by liquid phase-epitaxy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52, 61-68 (1998).
- [BARBE00] Barbé, J. C., Sustainement sur film de gaz : application à l'étude de la rhéologie des mélanges corium-béton, Thèse Université de Grenoble (2000).
- [BARIN73] Barin, I., Knacke, O., Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1973).
- [BASORE02] Basore, P. A., Pilot production of thin film crystalline silicon on glass modules, *Conf. Record, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA*, 49-52 (2002).
- [BASORE03] Basore, P. A., Large-area deposition for crystalline silicon on glass modules. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L.L., McNelis, B., Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan*, 935-938 (2003).
- [BAU03] Bau, S., High temperature CVD silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells. Thèse Université de Konstanz, Allemagne (2003).
- [BAUSER94] Bauser, E., Atomic mechanisms in semiconductor liquid phase epitaxy. In: *Handbook of crystal growth* 3.B, D.T.J. Hurle, Elsevier, 879-940 (1994).

- [BEAUCARNE06] Beaucarne, G., Duerinckx, F., Kuzma, K., Van Nieuwenhuysen, K., Kim, H. J., Poortmans, J., Epitaxial thin-film Si solar cells, *Thin Solid Film*, 511-512, 533-542 (2006).
- [BEAUDHUIN09] Beaudhuin, M., Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque, Thèse Institut Polytechnique de Grenoble (2009).
- [BELLANGER10] Bellanger, P., Etude d'un procédé de recristallisation de plaquettes de silicium fritté pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques. Thèse INSA de Lyon (2010).
- [BERGE01] Berge, C., Bergmann, R. B., Rinke, T. J., Monocrystalline silicon thin-film solar cells by layer transfer. Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 1277-1281 (2001).
- [BERGE03] Berge, C., Wagner, T.A., Brendle, W., Craff Castillo, C., Schubert, M.B., Werner, J.H., Flexible monocrystalline Si films for thin film devices from transfer processes. *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.* 769, H2.7.1-H2.7.6 (2003).
- [BERGMANN02] Bergmann, R. B., Werner, J. H., The future of crystalline films on foreign substrates, *Thin Solid Films*, 403-404, 162-169 (2002).
- [BETT13] Bett, A. W., Philipps, S. P., Essig, S., Heckelman, S., Kellenbenz, R., Klinger, V., Niemeyer, M., Lacker, D., Dimroth, F., Overview about Technology Perspectives for High Efficiency Solar Cells for Space and Terrestrial Applications, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [BIRD60] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley International (1960).
- [BIRD94] Bird, G.A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [BLAKERS92] Blakers, A. W., Werner, R., Bauser, E., Queisser, H., Silicon epitaxial solar-cell with 663mV open-circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2752-2754 (1992).
- [BLAKERS95] Blakers, A. W., Weber, K.J., Stuckings, M.F., Armand, S., Matlakowski, G., Stocks, M.J., Cuevas, A., 18% efficient thin silicon solar cell by liquid phase epitaxy, Proc. of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, 33 (1995).
- [BLANCHI97] Blanchi, D., Joly, J.P., Perrard, A., Transfert des gaz pour l'analyse quantitative par spectrométrie de masse, *Le VIDE*, 286, 553-555 (1997).
- [BOURDAIS00] Bourdais, S., Reber, S., Lautenschlager, H., Hurre, A., Slaoui, A., 2000. Recrystallized silicon thin film solar cells on mullite ceramic substrates. In: Scheer, H., McNelis, B., Palz, H. A., Ossenbrink, H. A., Helm, P. (Eds.), *Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. James & James Scientific Publishers Ltd, Glasgow, UK, 1492-1495 (2000).
- [BOURDREUX03] Bourdreux, S., Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham Application à la pyrometallurgie. Disponible sur : http://www.lerepairedessciences.fr/sciences/agregation_fichiers/LECONS/CHIMIE/lc37.pdf, publié en 2003.
- [BRENDDEL03] Brendel, R., Feldrapp, K., Horbelt, R., Auer, R., 15,4% efficient and 25µm-thin crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)* 197, 497-501 (2003).
- [BRENDDEL04] Brendel, R., Thin-film crystalline silicon mini-modules using porous Si for layer transfer, *Solar Energy*, 77, 969-982 (2004).
- [BRIZE11] Brizé, V., Pihan, E., Coustier, F., Projet CARNOT EPSIL : Epitaxie Liquide de Si, Rapport interne CEA/LITEN/DTS (2011).

- [BRUEL94] Bruel, M., Procédé Smart-Cut. Brevet France 2681742, (1993). Brevet USA 5374564, (1994).
- [BUTRYMOWICZ73] Butrymowicz, D. B., Manning, J. R., Read, M. F., Diffusion in Copper and Copper alloys, Part I: Volume and Surface Self-diffusion in Copper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 3 (1973).
- [CAGRAN00] Cagran, C, Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid Copper. Thèse Technische Universität Graz (2000).
- [CALDERON10] Calderon, N. R., Voytovych, R., Narciso, J., Eustathopoulos, N., Wetting dynamics versus interfacial reactivity of AlSi alloys on carbon, *J. Mater. Sci.*, 45, 2150-2156 (2010).
- [CAMEL86] Camel, D., Favier, J. J., Scaling analysis of convective solute transport and segregation in Bridgman crystal growth from the doped melt, *J. Physique*, 47, 1001-1014 (1986).
- [CAPPER07] Capper, P., Mauk, M., Liquid phase Epitaxy of electronic, Optical and optoelectrical Materials, Wiley, Chichester, (2007).
- [CARERI55] Careri, G., Paoletti, A., Self-Diffusion in Liquid Indium and Tin *Il Nuovo Cimento*, II, 3, 574-591 (1955).
- [CARRUTHERS76] Carruthers, J., Origins of convective temperature oscillations in crystals growth, *J. Cryst. Growth* 32, 13-26 (1976).
- [CATCHPOLE01] Catchpole, K. R., McCann, M. J., Weber, K. J., Blakers, A. W., A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 2: Foreign substrates. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 68, 173-215 (2001).
- [CHOPRA04] Chopra, K. L., Paulson, P. D., Dutta, V., Thin-film solar cells: an overview, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12, 69-92 (2004).
- [CISZEK93] Cizek, T. F., Wang, T. H., Burrows, R.W., Wu, X., Growth of thin crystalline silicon layers for photovoltaic device use, *J. Cryst. Growth* 128, 314-318 (1993).
- [CISZEK93] Cizek, T. F., Wang, T. H., Wu, X., Burrows, R. W., Alleman, J., Schwertfeger, C. R., Bekkedahl, T., Si thin layer growth from metal solutions on single-crystal and cast metallurgical-grade multicrystalline Si substrates. Conf. Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., IEEE, New York, 65-72 (1993).
- [CLAUSING31] Clausing, P., The Flow of Highly Rarefied Gases through Tubes of arbitrary Length, *The Journal of Vacuum Science and technology*, 8, 5, 636-646 (1931).
- [CLAEYS01] Claeys, C., et al., Tin doping of silicon for controlling oxygen precipitation and radiation hardness, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 12 (2001).
- [COLIN65] Colin, R., Drowart, J., Verhaegen, G., Mass spectrometric study of the vaporization of tin oxides, *Trans. Faraday Soc.* 61, 1364-1371 (1965).
- [COLIN04] Colin, S., Baldas, L., Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux, *C. R. Physique*, 5, 521-530 (2004).
- [CORDERO08] Cordero, B., et al. Covalent radii revisited, *The Royal Society of Chemistry Dalton Trans.*, 2832-2838 (2008).

- [COUSINS10] Cousins, P. J., Smith, D. D., Luan, H. C., Manning, J., Dennis, T. D., Waldhauer, A., Wilson, K. E., Harley, G., Mulligan, G. P., Gen III: improved performance at lower cost. 35th IEEE PVSC, Honolulu, USA, (2010).
- [CYTHELIA09] Ricaud, A., Les couches minces au secours de l'industrie photovoltaïque française, 1^{er} Forum EPVF, Aix les Bains, France, (2009).
- [D'ASARO69] D'Asaro, L. A., Landorf, L. W., Furnanage, R. A., Low defect silicon by liquid phase epitaxy in semiconductor silicon, Electrochemical Society, New York, 233-242 (1969).
- [DAVIS80] Davis, J. R., et al, Impurities in silicon solar cells, IEEE Transactions on electron devices, 27, 4 (1980).
- [DELAFOSSÉ61] Delafossé, J., Mongodin, G., Les calculs de la technique du vide, Société Française des Ingénieurs et techniciens du Vide : Paris (1961).
- [DEMORO13] De Moro, F., Jolivet, E., Tupin, E., Varrot, R., Heilbronn, B., Towards 18% Efficiency on below 100 μm Multicrystalline Silicon Wafers from the RST Process, presentation orale 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [DIRECTIVE03] Directive 2002/95/CE du parlement européen et du conseil relative à la limitation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Disponible sur <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:fr:PDF>, article publié en 2003.
- [DONON84] Donon, J., Lauvray, H., Lay, P., Aubril, P., Polix semicrystalline casting process development, Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 296 (1984).
- [DREVET12] Drevet, B., Eustathopoulos, N., Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys : a review, J. Mater. Sci., 47, 8247-8260 (2012).
- [DUERINCKX05] Duerinckx, F., Van Nieuwenhuysen, K., Kim, H., Kuzma, I., Dekkers, H., Beaucarne, G., Poortmans, Large-area Epitaxial Silicon Solar Cells Based on Industrial Screen-printing Processes, J., Prog. Photovolt. 13, 673 (2005).
- [DUFFAR13] Duffar, T., Nadri, A., The grain-grain-liquid tripple phase line during solidification of multicrystalline silicon, C. R. Physique, 14, 185-191 (2013).
- [DUPUIS09] Dupuis, J., Elaboration et caractérisation de couches de $\text{SiO}_x\text{Ny}:\text{H}$ et $\text{SiNx}:\text{H}$ réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium. Thèse INSA de Lyon (2009).
- [DUVAL98] Duval, H., Contribution à l'utilisation de méthodes particulières en métallurgie d'élaboration sous vide. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine (1998).
- [ELWELL75] Elwell, D., Scheel, H. J., Crystal Growth from High-temperature Solution. Academic Press, New York (1975).
- [EPIA14] Association européenne des industries du photovoltaïque, **Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018**, disponible sur <http://www.epia.org/home/>, rapport publié en 2014.
- [EQUER07] Equer, B., Dossier Photovoltaïque de la Société Française de Physique, Reflets de la physique (2007).

- [ERWART07] Ewart, T., Etude des écoulements gazeux isothermes en microconduits : du régime hydrodynamique au proche régime moléculaire libre. Thèse Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille (2007).
- [EUSTATHOPOULOS99] Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., Drevet, B., Wettability at high temperatures, Amsterdam: Pergamon, 3, 395-396 (1999).
- [FALLER98] Faller, F. R., Henninger, V., Hurrle, A., Schillinger, N., Optimization of the CVD process for low-cost crystalline silicon thin-film solar cells. In: Schmid, J., Ossenbrink, P., Helm, P., Ehmann, H., Dunlop, E. D. (Eds.), Proceedings of 2nd World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion. Joint Research Centre, European Commission, Ispra, Italy, 1278-1283 (1998).
- [FALLER99] Faller, F. R., Hurrle, A., High-temperature CVD for crystalline silicon thin-film solar cells, IEEE Trans. Electron Dev. 46, 2048–2054 (1999).
- [FAVE04] Fave, A., Quoizola, S., Kraiem, J., Kaminski, A., Lemiti, M., Laugier, A., Comparative study of LPE and VPE silicon thin film on porous sacrificial layer. Thin Solid Films 451–452, 308–311 (2004).
- [FAVE09] Fave, A., Liquid phase epitaxy. In: Nakajima, K., Usami, N., (eds), Crystal Growth of Si for Solar cells, Advances in Material research, 14, Springer (2009).
- [FAVRE08] Favre-Marinet, M., Tardu, S., Ecoulements avec échanges de chaleur 1, Lavoisier (2008).
- [FELDRAPP00] Feldrapp, K., Scholten, D., Oelting, S., Thin monocrystalline Si solar cells fabricated by the Porous Si (PSI) process using Ion Assisted Deposition. Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, Scotland, 1458-1459 (2000).
- [FELDRAPP03] Feldrapp, K., Horbelt, R., Auer, R., Thin-film (25,5 μm) Solar Cells from Layer Transfer Using Porous Silicon with 32,7 mA/cm^2 Short-circuit Current, Progress in Photovoltaics, 11, 105-112 (2003).
- [FISHER76] Fisher, J., Distribution of pure Vapor between two plates under the influence of Strong Evaporation and Condensation, Physics of Fluids, 19, 9, 1305-1377 (1976).
- [FIRSTSOLAR13] First Solar Sets CdTe Module Efficiency World Record. Disponible sur : <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=755244>, article publié en 2013.
- [FRAUNHOFFER14] Fraunhofer ISE, Photovoltaics report. Disponible sur : <http://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-englisch/pdf-files-englisch/photovoltaics-report-slides.pdf/view>, rapport publié en 2014.
- [GARANDET90] Garandet, J. P., Duffar, T., Favier, J. J., On the scaling analysis of the solute boundary layer in idealized growth configurations, Journal of Crystal Growth, 106 , 437-444 (1990).
- [GEIGER87] Geiger, F., Busse, C. A., Loehrke, R. I., The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0,1 and 3,0 bar, International journal of Thermophysics 8, 4, 425-436 (1987).
- [GIEC07] 4ème Rapport Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Groupe 1, **Résumé à l'intention des décideurs**. Disponible sur <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm-fr.pdf>, rapport publié en 2007.
- [GRAEF77] Graef, M. W. M., Gillig, L. J., Bloem, J., Enhanced crystallinity of silicon films deposited by CVD on liquid layers (CVDOLL process): silicon on tin layers in the presence of hydrogen chloride. J. Appl. Phys. 48, 3937–3940 (1977).
- [GRAU13] Grau, M., Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres. Thèse INSA de Lyon (2013).

- [GREEN84] Green, M. A., Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes, *IEEE Transactions on Electron Device*, 31, 5, 671-678 (1984).
- [GREEN99] Green, M. A., Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination, *Progress in Photovoltaics*, 7, 327-330 (1999).
- [GREEN13] Green, M. A., Emery, K., Hishiwada, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., *Solar Cell Efficiency Tables (Version 42)*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, 827-837 (2013).
- [GRUNER08] Gruner, S., Hoyer, W., The dynamic viscosity of liquid Cu-Si alloys, *Journal of alloys and Compounds*, 460, 496-499 (2008).
- [HANNI13] Hänni, S., Bugnon, G., Parascandolo, G., Boccard, M., Escarré, J., Despeisse, M., Meillaud, F., Ballif, C., High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, 5, 821-826 (2013).
- [HEBLING97] Hebling, C., Glunz, W. S., Schumacher, J. O., Knobloch, J., High-efficiency (19.2%) silicon thin-film solar cells with interdigitated emitter and base-front-contact, *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2318-2323 (1997).
- [HERTZ82] Hertz, H., Über die Verdunstung der Flüssigkeit, insbesondere des Quecksilbers, im Luftleeren Raume, *Annalen der Physik und Chemie*, 10, 17, 177-200 (1882).
- [HSIEH74] Hsieh, J. J., Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, stepcooling, equilibrium cooling and two-phase solution techniques, *J. Cryst. Growth*, 42, 49-61 (1974).
- [HUGHET12] Huguet, C., Optimisation du couple revêtement antiadhérent/ matériau de creuset pour la cristallisation du Si-PV : Application au moulage direct des wafers de Si. Thèse Université de Grenoble (2012).
- [HYASHI69] Hyashi, I., et al., A long threshold room temperature injection laser, *IEEEJ. Quantum Electron*, 5, 211-212 (1969).
- [IEA11] Agence International de l'Energie, **Solar Energy Perspectives**. Disponible sur <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,34725,en.html>, rapport publié en 2011.
- [IEA12] Agence International de l'Energie, **World Energy Outlook 2012**. Disponible sur <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,33343,en.html>, rapport publié en 2012.
- [IEA14] Agence International de l'Energie, **Key World Energy Statistics**. Disponible sur <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html>, rapport publié en 2014.
- [INCROPERA96] Incropera, F. P., Dewitt, D. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, fourth edition, John Wiley & Sons, 808-810 (1996).
- [ITRPV13] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), **Results 2012**. Disponible sur <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2013/>, rapport publié en 2013.
- [ISRAEL09] Israel, I., Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque. Thèse Université de Grenoble (2009).
- [IVANOV09] Ivanov, I., Nychyporuk, T., Skryshevsky, V., and Lemiti, M., Thin silicon solar cells with SiO_x/SiN_x Bragg mirror rear surface reflector, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 12, 4, 406-411 (2009).

- [JACOBSON93] Jacobson N. S., Corrosion of silicon based ceramics in combustion environments, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1, 3-28 (1993).
- [JANZEN82] Janzen, E., Grimmeiss, H. G., Diffusion of tellurium dopant in silicon, *J. Appl. Phys.*, 53, 11, 7367-7371 (1982).
- [JAY13] Jay, F., Muñoz, D., Pihan, E., Fortin, G., Dupre, C., Garnier, G., Desrues, T., Jouini, A., Ozanne, F., Ribeyron, P.J., Advanced process for monolike silicon: a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with 21.5% efficiency, 2nd silicon material workshop, Rome, Italie (2013).
- [KAGAYA99] Kagaya, H. M., Soma, T., Specific heats of c-Si and molten Si, *Emis Datareviews series*, INSPEC publication (1999).
- [KAPUR13] Kapur, P., Moslehi, M., Deshpande, A., Rana, V., Kramer, J., Seutter, S., Calcaterra, A., Kommera, S., Su, Y.S., Grupp, D., Tamilmani, S., Dutton, D., Stalcup, T., Du, T., Wingert, M., A Manufacturable, Non-Plated, Non-Ag Metallization Based 20.4% Efficient, 243 cm² Area, Back contacted Solar Cell on 40μm Thick Mono-Crystalline Silicon, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [KARIM95] Karim, M. M. A., A study of tin oxides in silicate based glasses, Thèse University of Warwick (1995).
- [KAYES11] Kayes, B. M., Nie, H., Twist, R., Spruytte, S. G., Reinhardt, F., Kizilyalli, I. C., Higashi, G. S., 27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination, *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011).
- [KHUKHRYANSKII76] Khukhryanskii, Y. P., Nikolaeva, E. P., Isothermal liquid phase epitaxy of germanium and silicon, *Sov. Phys. Solid State*, 18, 1, 187-188 (1976).
- [KHUKHRYANSKII92] Khukhryanskii, Y. P., Epitaxy of films of multicomponent molten solutions by isothermal evaporation of the solvent, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 37, 5, 686-688 (1992).
- [KIELIBA01] Kieliba, T., Bau, S., Oßwald, D., Eyer, A., Coarsegrained Si films for crystalline Si thin-film solar cells prepared by zone-melting recrystallization. In: McNelis, W., Palz, W., Ossenbrinck, H. A., Helm, P. (Eds.), *Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. WIP-Renewable Energies*, Munich and ETA, Florence, 1604–1607 (2001).
- [KIELIBA02] Kieliba, T., Bau, S., Schober, R., Oßwald, D., Reber, S., Eyer, G., Willeke, G., Crystalline silicon thin-film solar cells on ZrSiO₄ ceramic substrates, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 74, 261–266 (2002).
- [KIELIBA03] Kieliba, T., Pohl, J., Eyer, A., Schmiga, C., Optimization of c-Si films formed by zone-melting recrystallization for thin-film solar cells. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L. L., McNelis, B., Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, 1170–1173 (2003).
- [KIM05] Kim, H. J., Depauw, V., Agostinelli, G., Progress in thin-film free-standing monocrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films* (2005).
- [KIMURA94] Kimura, M., Djilali, N., Dost, S., Convective transport and interface kinetics in liquid phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* 143, 3-4, 334-348 (1994).
- [KLASSEN00] Klassen, M., Cahoon, J. R., Interdiffusion of Sn and Pb in liquid Pb-Sn alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 A, 1343-1352 (2000).

- [KNUDSEN09] Knudsen, M., Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen, *Annalen der Physik*, 29, 179 (1909).
- [KOPECEK00] Kopecek, R., Peter, K., Hötzel, J., Bucher, E., Structural and electrical properties of silicon epitaxial layers grown by LPE on highly resistive monocrystalline substrates, *J. Cryst. Growth* 208, 289-296 (2000).
- [KOPECEK02] Kopecek, R., Silizium Flüssigphaseepitaxie (LPE): Dünne Schichten auf kostengünstigen Si substraten und neuartige Metallisierungskonzepte für photovoltaische Anwendung. Thèse Universität Konstanz (2002).
- [KOMIYA11] Komiya, R., Fukui, A., Murofushi, N., Koide, N., Yamanaka, R., Katayama, H., Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module, Technical digest, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japon (2011).
- [KOSSEL27] Kossel, W., Zur Theorie des Kristallwachstums, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1927, 135–143 (1927).
- [KOZHITOV88] Kozhitov, L.V., Burov, S.V., Behavior of carbon during liquid phase epitaxy of silicon, *Sov. Phys. Crystallogr.* 33, 3 (1988).
- [KRAIEM05] Kraiem, J., Epitaxie et transfert de films de silicium pour applications photovoltaïques. Thèse INSA de Lyon (2005).
- [KRAIEM06] Kraiem, J., Amtablian, S., Nichiporuk, O., Papet, P., Lelievre, J.F., Fave, A., Kaminski, A., Ribeyron, P. J., Lemiti, M., ELIT process: epitaxial layer for interdigitated back contact on transferred solar cells, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 1268-1271 (2006).
- [KRAIEM10] Kraiem, J., Drevet, B., Cocco, F., Enjalbert, N., Dubois, S., Camel, D., and Grosset-Bourbange, D., High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the photosil process, 35th IEEE, 1427–1431, Honolulu, Hawaii, USA (2010).
- [KRC09] Krc, J., Zeman, M., Luxembourg, S. L., and Topic, M., Modulated photonic-crystal structures as broadband back reflectors in thin-film solar cells, *Applied Physics Letters*, 94, 15, 153501 (2009).
- [KUBASCHEWSKI64] Kubaschewski, O., Evans, E., *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars (1964).
- [KUHNLE96] Kühle, J., Bergmann, R. B., Krinke, J., and Werner, J. H., Comparison of vapor phase and liquid phase epitaxy for deposition of crystalline Si on glass, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 426, 111-116 (1996).
- [KUZMA08] Kuzma-Filipek, I. J., Duerinckx, F., Kerschaver, E. V., Nieuwenhuysen, K. V., Beaucarne, G., and Poortmans, J., Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells, *Journal Of Applied Physics*, 104, 7, 073529 (2008).
- [LANGMUIR13] Langmuir, I., The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. 2, 5, 329-342 (1913).
- [LEE03] Lee, E., Lee, K., Kim, D., Lee, S., Optimization of Pt seeding Layer for thin film silicon solar cell by liquid phase epitaxy. 3rd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Arisuni Printing Corp., Japan, 1214–1216 (2003).
- [LEMITI09] Lemiti, M., Vapor Phase Epitaxy. **In:** *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, Springer, 159 (2009).

- [LINKE03] Linke, N., Gromball, F., Heemeier, J., Mueller, J., Electron beam crystallized silicon solar cells on glass substrates. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L. L., McNelis, B., Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 1190–1193 (2003).
- [LONG74] Long, S. I., Ballantyne J. M., Eastman, L. F., Steady-state LPE Growth of GaAs, J. Cryst. Growth 26, 13-20 (1974).
- [LUDEMANN97] Lüdemann, R., Schäfer, S., Schüle, C., Hebling, C., Dry processing of mc-silicon thin-film solar cells on foreign substrates leading to 11% efficiency, in Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, NY, USA, 159 (1997).
- [MA62] Ma, C. H., Swalin, R. A., Selfdiffusion in Liquid Tin, J. Chem. Phys. 36, 3014 (1962).
- [MAILLIART08] Maillart, O., Hodaj, F., Chaumat, V., Eustathopoulos, N., Influence of oxygen partial pressure on the wetting of SiC by a Co–Si alloy, Materials Science and Engineering A 495, 174-180 (2008).
- [MARCHIORO14] Marchioro, A, et al., Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells, Nature photonics, 8, 250-255 (2014).
- [MASSALSKI90] Massalski, T. B., Subramanian, P. R., Okamoto, H., Kacpzak, L., Binary Alloy Phase Diagrams, second ed., ASM International, Materials Park, Ohio (1990).
- [MATTOS12] Mattos, L. S., Scully, S. R., Syfu, M., Olson, E., Yang, L., Ling, C., Kayes, B. M., He, G., New module efficiency record: 23.5% under 1-sun illumination using thin-film single-junction GaAs solar cells, Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 3187-3190 (2012).
- [MAUK01] Mauk, M. G., Curran, J. P., Electro-epitaxial lateral overgrowth of silicon from liquid metal solutions, J. Cryst. Growth, 225, 348-353 (2001).
- [MCCANN01] McCann, M. J., Catchpole, K. R., Weber, K. J., Blakers, A. W., A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: Native substrates. Solar Energy Mater. Solar Cells, 68, 135–171 (2001).
- [MCCLELLAND80] McClelland, R. W., Bolzer, C. O., Fan, C. J. J., A technique for producing epitaxial films on re-usable substrates, Appl. Phys. Lett., 37, 560-562 (1980).
- [MEINDERS74] Meinders, H., An alternative method for liquid phase epitaxy, J. Cryst. Growth, 26, 180-182 (1974).
- [MERCIER09] Mercier, F., Cristallogénèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température. Thèse Institut Polytechnique de Grenoble (2009).
- [METTE07] Mette, A., New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells. Thèse Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2007).
- [MIASOLE12] Miasole. Disponible sur : http://www.miasole.com/sites/default/files/MiaSole_release_May_24_2012.pdf, article publiée en 2012.
- [MINENE08] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, **Synthèse publique de l'étude des coûts de référence de la production électrique**, disponible sur : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/cout-ref-synthese2008.pdf>, publié en 2008.
- [MOON74] Moon, R. L., Liquid phase epitaxy. In: Pamplin, B. R., Crystal Growth, second edition, Pergamon Press, (1974).
- [MULLER03] Müller, M., Kopecek, R., Fath, P., Zahedi, C., Peter, K., Silicon LPE on substrates from metallurgical silicon feedstock for large scale production. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L. L., McNelis, B.,

- Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 1221-1224 (2003).
- [NEMET06] Nemet, G. F., Beyond the Learning Curve: Factors Influencing Cost Reductions in Photovoltaics, Energy Policy, Elsevier, Amsterdam, 34, 17, 3218-3232 (2006).
- [NERAD86] Nerad, B. A., Schlichta, P. J., Ground based experiments on the minimization of convection during the growth of crystals from solution, J. Cryst. Growth, 75, 591-608 (1986).
- [NEVSKY91] Nevsky, O. B., Mogunov, I. V., Kozhitov L. V., Fedorov, V. A., The improved model of steady-state LPE growth from solution. Cryst. Prop. Prep. 36-38, 666-677 (1991).
- [NISHIDA99] Nishida, S., Nakagawa, K., Iwane, M., Si film growth using liquid phase epitaxy method and its application to thin-film crystalline Si solar cell, in Technical Digest 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, Japan, 537-540 (1999).
- [OLETTE60] Olette, M., Elimination sous vide des Oligo-éléments contenus dans les alliages ferreux, mémoires scientifiques Rev. Metallurg., 57, 6, 467-480 (1960).
- [O'REGAN91] O'Regan, B., Grätzel, M., A low cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 353, 737-740 (1991).
- [OZBERK86] Ozberk, E., and Guthrie, R. I. L., A Kinetic Model for the Vacuum Refining of Inductively Stirred Copper Melts, Metall. Mater. Trans. B, 17B, 87-103 (1986).
- [PANDEY07] Pandey, J. D., Dey, R., Soni, N. K., Chandra, P., Yadav, M. K., Estimation of thermal conductivity of binary liquid mixtures employing new approach, Indian Journal of Chemical Technology, 638-641 (2007).
- [PELENC12] Pelenc, D., Pellicciari, B., Process by solvent evaporation growth of CdTe : Phenomenological model of the evaporation and experimental assessment, J. Cryst Growth, 358, 84-88 (2012).
- [PELLICIARI05] Pellicciari, B., Dierre, P., Brellier, B., Verger, L., Glasser, F., Shaub, B., A New Growth Method for CdTe: A Breakthrough toward Large Areas, Journal of Electronic Materials, 34, 6, 693-698 (2005).
- [PESHEV83] Peshev, P., Nikolov, V., Iliev, K., J. Cryst. Growth 65, 173 (1983).
- [PETER02] Peter, K., Kopecek, R., Fath, P., Bucher, E., Zahedi, C., Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 74, 1-4, 219-223 (2002).
- [PETERMAN11] Petermann, J. H., Zielke, D., Schmidt, J., Haase, F., Rojas, E. G, Brendel, R., 19%-efficient and 43 μm -thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2011).
- [PEUMANS03] Peumans, P., Uchida, S., Forrest, S. R., Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, Nature 425, 158-162 (2003).
- [PIHAN12] Pihan, E., Fortin, G., Camel, D., Plassat, N., Chavrier, D., Champlaud, J., Bailly, S., Enjalbert, N., Jouini, A., 6th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells (CSSC6), Aix-les-bains, France (2012).
- [PITAKARNNOP09] Pitakarnnop, J., Analyse expérimentale et simulation numérique d'écoulements raréfiés de gaz simples et de mélanges gazeux dans les microcanaux, Thèse Insa de Toulouse (2009).

- [POORTMANS06] Poortmans, J., Arkhipov, V., Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, (2006).
- [PROTSENKO08] Protsenko, P., Kozlova, O., Voytovych, R., Eustathopoulos, N., Dissolutive wetting of Si by molten Cu, J. Mater. Sci., 43, 5669-5671 (2008).
- [PVINSIGHT14] <http://pvinsights.com/>, site internet consulté au 31/07/2014.
- [PVTECH12] PVTECH. Disponible sur : http://www.pvtech.org/news/q_cells_sets_two_new_world_records_for_multi_crystalline_and_quasi_mono_sol, article publié en 2012.
- [RAUH89] Rauh, H., Wackers's atlas for characterization of defects in silicon, Wacker-Chemitronic GmbH (1989).
- [REBER00] Reber, S., Stollwerck, G., Oßwald, D., Kieliba, T., Häbler, C., Crystalline silicon thin-film solar cells on silicon nitride ceramics. In: Scheer, H., McNelis, B., Palz, W., Ossenbrink, H. A., Helm, P. (Eds.), Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. James & James Scientific Publishers Ltd, Glasgow, UK, 1136–1139 (2000).
- [REBER04] Reber, S., Hurre, A., Eyer, A. Willeke, G., Crystalline silicon thin film solar cells- recent results at Fraunhofer ISE, Solar Energy 77, 865-875 (2004).
- [RECH13] Rech, B., Keynote Presentation, Recent Progress in Thin-film Solar Cells: From Amorphous Towards Large-Grained Polycrystalline Silicon, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [REPINS08] Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R., 19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16, 3, 235-239 (2008).
- [RICAUD97] Ricaud, A., Photopiles solaires, Cahiers de chimie, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).
- [RUPPRECHT66] Rupprecht, H., In Proc. Int. Symp. GaAs, 1st, Reading, Inst. Phys. Soc., London, 57 (1966).
- [SCHULTZ04] Schultz, O., Glunz, S. W., Willeke, G. P., Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12, 7, 553–558 (2004).
- [SCIENCE11] Siencemag. Disponible sur : <http://www.sciencemag.org/content/332/6027/293.summary>, article publié en 2011.
- [SCOTT79] Scott, W., Hager, R. J., Solution growth of indium-doped silicon. J. Electron. Mater., 8, 581-602 (1979).
- [SGTE06] Scientific Group Thermodata Europe, Binary systems from Mn-Mo to Y-Zr, Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology - news series / physical chemistry, 230-232 (2006).
- [SHARAFAT00] Sharafat, S., Ghoniem, N., Summary of Thermo-Physical Properties of Sn, And Compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li, and Sn-Si And Comparison of Properties of Sn, Sn-Li, Li, and Pb-Li, University Of California Los Angeles. Disponible sur : http://www.fusion.ucla.edu/apex/pdfs/Sn-Li_Properties_1025.pdf, rapport publié en 2000.

- [SHI93] Shi, Z., Growth of thin film silicon on glass substrates from Zn-based solutions, *Materials Letters*, 15, 5-6, 359-362 (1993).
- [SIMS03] Sims, P. E., Ingram, A. E., DelleDonne, E. J., Yaskoff, J. P., Rand, J. A., Barnett, A. M., Ford, D. H., Silicon-on ceramic monolithically interconnected solar cell modules. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L. L., McNelis, B., Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, 1217-1220 (2003).
- [SLAOUI98] Slaoui, A., Monna, R., Poortmans, J., Vermeulen, T., Evrard, O., Said, K., Nijs, J., Crystalline silicon thin films: A promising approach for photovoltaics ?, *J. Mater. Res.*, 13 (1998).
- [SMALL69] Small, M. B., Barnes, J. F., The distribution of solvent in an unstirred melt under the conditions of crystal growth by liquid epitaxy and its effect on the rate of growth, *J. Cryst. Growth*, 5, 9-12 (1969).
- [SOLANKI02] Solanki, C. S., Bilyalov, R. R., Poortmans, J., Nijs, J., Transfer of a thin silicon film onto a ceramic substrate. *Thin Solid Films* 403-404, 34-38 (2002).
- [SONG04] Song, D., Widenborg, P., Straub, A., Huang, Y., Aberle, A. G., Polycrystalline silicon films on glass by solid phase crystallization of evaporated a-Si. In: *Technical Digest of 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Bangkok, Thailand, 26-30, 327-328 (2004).
- [STANKUS] Stankus, S. V., Savchenko, I. V., Agazhanov, A. S, Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid Indium –Tin Alloys, *Int. J. Thermophys.*, 33, 774-782 (2012).
- [STEINER95] Steiner, B., Wagner, G., Silicon layers on polycrystalline silicon substrates –influence of growth parameters during liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 146, 293-298 (1995).
- [STOCKS03] Stocks, M. J., Weber, K. J., Blakers, A. W., Fabrication of solar cells using the epilift technique. In: Kurokawa, K., Kazmerski, L. L., McNelis, B., Yamaguchi, M., Wronski, C., Sinke, W. (Eds.), *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, 1268-1271 (2003).
- [STRABONI04] Straboni, A. Sintered semiconductor material, Brevet WO 2004/093202 (2004).
- [STRANSKI28] Stranski, I., Zur Theorie des Kristallwachstums, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 136, 259 (1928).
- [SUKEGAWA88] Sukegawa, T., Kimura, M., Tanaka, A., Gravity effect on dissolution and growth of silicon in the In-Si system. *J. Cryst. Growth*, 92, 1-2, 46-52 (1988).
- [SVEHLA62] Svehla, R. A., Technical Report R- 132: Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures, NASA, 1-120 (1962).
- [SWANSON05] Swanson, R. M., Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells, in proceedings of the 31th IEEE Photovoltaic Specialist Conference , p. 889 (2005).
- [SYLLA08] Sylla, L., Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semi-conducteurs. Thèse Université de Grenoble (2008).
- [SZLUFCHIK97] Szlufcik, J., Sivothaman, S., et al. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells, *Proceeding of the IEEE*, 85, 5, 711-729 (1997).
- [TANG09] Tang, K. et al., Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon Materials. In: Nakajima, K., Usami, N., (eds), *Crystal Growth of Si for Solar cells*, *Advances in Material research*, 14, Springer (2009).

- [TANG09] Tang, K., Øvrelid, E. J., Tranell, G., Tangstad, M., Critical Assessment of the Impurity Diffusivities in Solid and Liquid Silicon, *Solar cell Silicon*, 61, 11, 49-55 (2009).
- [TAYANAKA98] Tayanaka, H., Yamauchi, K., Matsushita, T., Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer. *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, Austria, 1272-1277 (1998).
- [THOMAS97] Thomas, B., Müller, G., Wilde, P. M., Wawra, H., Properties of silicon thin films grown by the temperature difference method. *Conf. Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, IEEE, New York, 771-774 (1997).
- [TIWARI13] Tiwari, A. N., Keynote presentation, *Advances in Thin Film PV: CIGS & CdTE*, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [TOUIHRI99] Touihri, R., Ben Hadid, H., Henry, D., On the onset of convective instabilities in cylindrical cavities heated from below. I. Pure thermal case. *Phys. Fluids* 11, 2078 (1999).
- [TRASSY07] Trassy, C., *La métallurgie du silicium solaire*, *Reflets de la physique* 5, 13-15 (2007).
- [TRUMBORE60] Trumbore, F. A., Solid solubilities of impurities in Si, *The bell system technical journal*, 205-233 (1960).
- [TSUO96] Tsuo, Y. S., Menna, P., Pitts, J. R., Jantzen, K. R., Asher, S. E., Al-Jassim, M. M., Cizek, T. F., Porous Silicon Gettering, *Proceedings of Twenty fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 461-464 (1996).
- [TUNG65] Tung, S. K., The effects of substrate orientation on epitaxial growth, *Journal of The Electrochemical Society*, 112, 4, 436-438 (1965).
- [VERMEULEN97] Vermeulen, T., Poortmans, J., Caymax, M., Nijs, J., Mertens, R., Vinckier, C., The role of hydrogen passivation in 20 μm thin-film solar cells on p^+ Multicrystalline-Si substrates, *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 728 (1997).
- [VESCHETTI13] Veschetti, Y., Cabal, R., Manuel, S., Sansone, V., Gall, S., Fortin, G. Pihan, E., Jouini, A., Potential of n-Type Si Monolike Silicon using PERT cell technology, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2013).
- [VIRGINIA03] Virginia Semiconductor, Inc., Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon. Disponible sur : <http://www.virginiasemi.com/pdf/siliconetchingandcleaning.pdf>, rapport publié en 2003.
- [VOYTOVYCH08] Voytovych, R., Bougiouri, V., Calderon, N., Narciso, J., Eustathopoulos, N., Reactive infiltration of porous graphite by NiSi alloys, *Acta Materialia*, 56, 2237-2246 (2008).
- [VOYTOVYCH12] Voytovych, R., Israel, R., Calderon, N., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3825-3835 (2012).
- [WAGNER58] Wagner, C., Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures, *J. Applied Physics*, 29, 9, 1295-1297 (1958).
- [WAGNER95] Wagner, G., Steiner, G., Winter, B., Dorsch, W., Voigt, A., Strunk, H. P., Brendel, R., Wolf, M., and Werner, J. H., Polycrystalline silicon layers on lowcost silicon ribbons for photovoltaic cell application, *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, 461-464 (1995).
- [WANG94] Wang, T. H., Cizek, T. F., Growth kinetics studies of silicon LPE from metal solutions. *Conf. Record of the 1st World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion IEEE*, New York, 1250-1253 (1994).

- [WANG96] Wang, T. H., Cizek, T. F., Schwerdtfeger, C. R., Moutinho, H., Matson, R., Growth of silicon thin layers on cast Mg-Si from metal solutions for solar cells. *Solar Energy Mater. Solar cells* 41/42, 19–30 (1996).
- [WANG97] Wang, T. H., Cizek, T. F., Impurity segregation in LPE growth of silicon from Cu-Al solutions, *J. Cryst. Growth* 174, 176-181 (1997).
- [WEBER95] Weber, K. J., Blakers, A. J., Prevention of oxide formation during liquid phase of silicon, *Appl. Phys. Lett.* 66, 10, 1243-1245 (1995).
- [WEBER95] Weber, K. J., Stephens, A., Blakers, A. W., investigation of the effect of various process parameters during liquid phase epitaxy of silicon on silicon substrate, *Proceedings of the 30th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice*, 1590-1593 (1995).
- [WEBER95] Weber, K. J., A., Blakers, Liquid phase epitaxy of silicon on multicrystalline substrate, *J. Cryst. Growth*, 154, 54-59 (1995).
- [WHITE72] White, E. A. D., Wood, J. D. C., Heat and mass transfer in LPE processes, *J. Cryst. Growth*, 17, 315-321 (1972).
- [WHITE97] White, G. K., Minges, M.L., Thermophysical Properties of Some Key Solids : An Update, *International Journal of Thermophysics*, 18, 5 (1997).
- [WOODALL71] Woodall, J. M., Isothermal solution mixing growth of thin Ga_{1-x}Al_xAs layers, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 492–493 (1971).
- [YAMASUE02] Yamasue, E., Susa, M., Fukuyama, H., Nagata, K., Thermal conductivities of silicon and germanium in solid and liquid states measured by non-stationary hot wire method with silica coated probe, *J. Cryst. Growth*, 234, 121-131 (2002).
- [YANG00] Yang, J., Ilegbusi, O. J., Kinetics of silicon-metal infiltration onto porous carbon, *Composites: part A*, 31, 617-625 (2000).
- [YONEDARA00] Yonehara, T., Eltran, SOI-epi and SCLIPS by epitaxial layer transfer from porous Si, *Proc. of the 2nd International Conference on Porous Semiconductors – Science and Technology*, edited by V. Parthulik and L. Canham (Technical University of Valencia), 14-17 (2000).
- [YOSHIKAWA10] Yoshikawa, T., et al., Thermodynamics of impurity elements in solid silicon, *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 1-2, 31-41 (2010).
- [YOU13] You, D., Lee, S., Lee, H. M., R&D Direction for the Commercialization of Si Thin Film Solar Cells, *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France* (2013).
- [ZHAO99] Zhao, J., Wang, A., Green, M.A., 24,5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24,7% efficiency PERL cells on FZ substrates, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7, 471-474 (1999).
- [ZHENG96] Zheng, G.F., Zhang, W., Shi, Z., Thorp, D., Green, M.A., High-efficiency drift-field thin-film silicon solar cells by liquid-phase epitaxy and substrate thinning, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 693-696 (1996).
- [ZHENG11] Zheng, S., Engh, T.A., Tangstad, M., Luo X.T., Numerical Simulation of Phosphorus Removal from Silicon by Induction Vacuum Refining, *Metall. Mater. Trans. A*, 42A, 2214-2225 (2011).

Contributions scientifiques

Conferences/ publications

- « **Growth of Si thin films by isothermal liquid phase epitaxy driven by Sn evaporation** », 6th workshop international CSSC (Crystalline Silicon Solar Cells), 8-11 oct 2012, Aix-les-Bains, France, (poster)
- « **Growth of Si thin films by isothermal liquid phase epitaxy driven by Sn evaporation** », 1st International Forum on Environment and Energy Science, 14-18 dec 2012, Hawaï, USA. (présentation orale)
- « **Kinetics of Si thin films grown by isothermal Liquid Phase Epitaxy driven by Solvent Evaporation** », 28^{ème} conférence PVSEC, 30 sept–4 oct 2013, Paris, France, (poster)
- « **Si thin films grown by isothermal Liquid Phase Epitaxy driven by Solvent Evaporation** » 7th workshop international CSSC (Crystalline Silicon Solar Cells), 22-25 oct 2013, Fukuoka, Japan, (présentation orale)

Brevet

- « **Procédé de formation d'une couche de silicium cristallisé en surface de plusieurs substrats** », V. Brizé, E. Pihan, J-P Garandet et S. Giraud. FR 11 58983 (2011)

Résumé

Une solution pour réduire la consommation de Si de haute pureté dans les cellules solaires à base de Si cristallin est de faire croître une couche active mince de haute qualité sur un substrat à faible coût. L'Épitaxie en Phase Liquide (EPL) est l'une des techniques les plus appropriées, car la croissance est réalisée dans des conditions proches de l'équilibre. On s'intéresse plus particulièrement au développement et l'optimisation d'une technique de croissance stationnaire et isotherme basée sur l'évaporation du solvant : l'Épitaxie en Phase Liquide par Évaporation d'un Solvant métallique (EPLES). Les principaux critères concernant le choix du solvant, de l'atmosphère de croissance et du creuset sont d'abord présentés et permettent de concevoir une première configuration d'étude. Un modèle analytique est ensuite développé pour comprendre les mécanismes mis en œuvre et étudier la cinétique d'évaporation du solvant et de croissance. Les différentes étapes du procédé de croissance dans le cas de l'EPLES de Si sont examinées et mettent en évidence un certain nombre de difficultés technologiques liées à cette technique : contrôle de la convection dans le bain, réactivité du bain Si-M avec le creuset, transport par différence de température et dépôt pendant la phase de refroidissement. Des solutions techniques sont proposées et mise en place pour contourner les difficultés rencontrées. Des couches épitaxiées de Si uniformes comprises entre 20 et 40 μm sont alors obtenues par EPLES avec des bains Sn-Si et In-Si sur substrat Si monocristallin entre 900 et 1200°C sous vide secondaire. Les vitesses de croissance expérimentales atteintes sont comprises entre 10 et 20 $\mu\text{m/h}$ et sont conformes aux prédictions du modèle cinétique. La qualité structurale obtenue est comparable à celle des couches obtenues par EPL. Des couches de type P, avec un bain dopé In et In(Ga) sont obtenues avec une concentration en dopants proches de 10^{17} at.cm^3 compatible avec une application PV. Enfin le potentiel de l'application de cette technique est évalué en basant la discussion sur la réalisation d'une couche de Si obtenue par EPLES sur substrat multicristallin avec un bain In-Si.

Mots clés : silicium, couches minces, épitaxie en phase liquide (EPL), condition isotherme, contrôle du vide, cinétiques d'évaporation et de croissance.

Abstract

Crystalline Si thin films on low-cost substrates are expected to be alternatives to bulk Si materials for PV applications. Liquid Phase Epitaxy (LPE) is one of the most suitable techniques for the growth of high quality Si layers since LPE is performed under almost equilibrium conditions. We investigated a growth technology which allows growing Si epitaxial thin films in steady temperature conditions through the control of solvent evaporation from a metallic melt saturated with silicon: Liquid Phase Epitaxy by Solvent Evaporation (LPESE). We studied the main requirements regarding selection of solvent, crucible and growth ambient, and a first experimental set up is designed. An analytical model is described and discussed, aiming to predict solvent evaporation and Si crystallization rate. Growth experiments are implemented with a vertical dipping system. Growth procedure is presented and the influence, on Si growth, of melt convection, temperature gradient in the melt and Si-M reactivity with the material crucible are discussed. Solutions are proposed to improve and optimise the growth conditions. Experimentally, Si thin films were grown from Sn-Si and In-Si solution at temperatures between 900 and 1200°C under high vacuum. We are able to achieve epitaxial layers of several micrometers thickness (20-40 μm). The predicted solvent evaporation rate and Si growth rate are in agreement with the experimental measurements. Regarding the structural quality, it is comparable to the crystal quality of layers grown by LPE. With In and In(Ga) melts, we can obtain P-type epitaxial layers with doping level in the range 10^{17} at.cm^3 , which is of great interest for the fabrication of solar cells. Finally, the growth of Si thin films on multicrystalline Si substrates by LPESE is discussed to assess the potential application of this technique.

Keywords : silicon, thin films, liquid phase epitaxy (LPE), isothermal condition, vacuum control, evaporation and growth kinetics.